



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
"PROFESOR F. PINO PÉREZ"
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

ESTUDIO HIDROQUIMICO Y VALORACION NUTRICIONAL DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES DE ESPAÑA

TESIS DOCTORAL

Francisco Gutiérrez y Reguera
Licenciado en Ciencias Químicas
Septiembre, 2015



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**ESTUDIO HIDROQUIMICO Y
VALORACION NUTRICIONAL DE LAS
AGUAS MINERALES NATURALES DE
ESPAÑA**

Trabajo que presenta el Licenciado en
Ciencias Químicas Francisco Gutiérrez y
Reguera, para optar al Grado de Doctor
en Ciencias Químicas

Sevilla, 25 septiembre de 2015.

Fdo. Francisco Gutiérrez y Reguera.



Este Trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica “Francisco Pino Pérez” de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Miguel Ternero Rodríguez y de la Asistente honorario Dra. D^{ña} Rocío Montoya Mayor

Los Directores, por la presente, autorizan su presentación.

En Sevilla, a 25 de septiembre de dos mil quince.

Fdo. Dr. Miguel Ternero Rodríguez

Catedrático de Universidad

Fdo. Dra. Rocío Montoya Mayor

Asistente honorario



D. Agustín García Asuero, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Analítica “Francisco Pino Pérez” de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICA:

Que el trabajo de investigación “ESTUDIO HIDROQUIMICO Y VALORACION NUTRICIONAL DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES DE ESPAÑA” ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección de D. Miguel Ternero Rodríguez y Dña. Rocío Montoya Mayor, y reúne las condiciones exigidas a los trabajos de tesis doctoral.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, a 25 de septiembre de 2015.

Fdo. Agustín García Asuero

AGRADECIMIENTOS

Quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento y gratitud a Miguel Ternero Rodríguez por haberme tutelado y enseñado lo necesario para realizar la presente Tesis Doctoral, por las continuas correcciones y resúmenes del trabajo hasta llevarlo a lo que es ahora.

Agradecer a Inmaculada Seijo Delgado, por su colaboración y disposición a ayudarme en todo lo que he necesitado, y a José Marcos Jurado por su ayuda y colaboración en el Capítulo V, sin cuya participación no habría sido posible.

Muchas gracias a Francisco Joaquín Jiménez Palacios y a Sofía Fernández Rojas por prestarme su tiempo y ayuda en el Laboratorio y gestión administrativa.

Agradecimiento, por supuesto, al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, por permitirme utilizar sus laboratorios y el material informático necesario para la realización de la presente tesis, así como por los nombramientos de Asistente Honorario.

Agradecer a las empresas que nos han respondido a la petición de muestras e información para la realización del presente trabajo.

Agradecer a la Asociación Nacional de Empresas de Aguas de Bebida envasadas (ANEABE), y en particular a su presidenta D^{ña} Irene Zafra, por la ayuda prestada en la recogida de muestras de las empresas afiliadas a dicha asociación, así como la información facilitada en base a lo que se ha necesitado para completar el estudio realizado sobre el balance económico de las aguas envasadas.

A mi familia, mi esposa Francisca García Gómez, por soportar mi tiempo de dedicación a la presente tesis y su ayuda, mi hijo Francisco, Víctor y su esposa, por su ayuda en todos los temas de informática que he necesitado, así como de traducción al inglés y a mi hija Laura, por su ánimo y aliento a terminar el presente trabajo.

Este trabajo no habría sido posible sin mi apoyo en Jesús y en Dios, que es quien me ha dado el soporte y apoyo espiritual necesario para realizarlo. ¡Gracias Señor!

ÍNDICE GENERAL	1
OBJETO Y CONTENIDO DEL TRABAJO	7
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	13
I.1. EL AGUA NATURAL: CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES	15
I.1.1. Aspectos generales.....	15
I.1.2. El ciclo hidrológico	16
I.2. EL AGUA SUBTERRÁNEA: CONCEPTOS Y TÉRMINOS	18
I.2.1. Tipos y características de los acuíferos	18
I.2.2. Explotación de acuíferos y contaminación	22
I.2.3. Características hidrogeológicas de España: sus acuíferos	26
I.2.3.1. Características hidrogeológicas	26
I.2.3.2. Sistemas acuíferos	29
I.3. LAS AGUAS MINERALES NATURALES Y EL AGUA DE BEBIDA ENVASADA: TIPOS Y CUALIDADES	32
I.3.1. Aspectos generales..	32
I.3.2. Parámetros físico-químicos generales.	34
I.3.3. Características químicas	40
I.3.3.1. Componentes mayoritarios	40
I.3.3.2. Componentes minoritarios y trazas	49
I.3.4. Gases disueltos	51
I.4. EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA	52
I.5. RECOPIACION BIBLIOGRÁFICA DE ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE AGUAS MINERALES NATURALES ENVASADAS	57
I.6. BALANCE ECONÓMICO DE LAS AGUAS DE BEBIDA ENVASADAS: SU CONSUMO Y FUENTE DE NEGOCIO	60
I.7. VALORACIÓN NUTRICIONAL DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES	64

I.7.1. El agua como nutriente	64
I.7.2. Funciones y abundancia de los elementos minerales en el organismo humano	65
I.7.3. Aporte de nutrientes por las AMNs	74
I.8. LEGISLACIÓN RELATIVA A LAS AGUAS DE BEBIDA ENVASADAS	76
I.8.1. Clasificación de la normativa española y europea	76
I.8.2. Tipos de aguas de bebida envasadas	78
I.8.3. Características y especificaciones de las AMNs	79
I.8.4. Requisitos de reconocimiento y autorización de la denominación “AMN”	82
I.8.5. Manipulaciones permitidas y prohibidas	85
I.8.6. Etiquetado y publicidad	88
I.8.7. Métodos de análisis y toma de muestras	90
I.8.8. Autocontroles y registros de análisis	92
I.9. TÉCNICAS DE TRATAMIENTO E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	95
I.9.1. Aspectos generales	95
I.9.2. Técnicas de Análisis Estadístico Elemental	96
I.9.3. Representaciones gráficas Box & Whisker	99
I.9.4. Tests no paramétricos	100
I.9.5. Estudio de correlaciones entre variables	104
I.9.6. Técnicas de Reconocimiento de Patrones	112
I.9.6.1. Antecedentes bibliográficos	112
I.9.6.2. Análisis en Componentes Principales	115
I.9.6.3. Análisis Discriminante Lineal (LDA)	117
I.9.6.4. Redes Neuronales Artificiales (ANN)	121
I.9.6.4.1. Aspectos generales	121
I.9.6.4.2. Características de las redes neuronales ...	124

I.9.6.4.3. Implementación y aplicaciones de las Redes Neuronales	127
CAPÍTULO II: MÉTODOS EXPERIMENTALES	129
II.1. AGUAS MINERALES NATURALES ESTUDIADAS	131
II.1.1. Aspectos generales	131
II.1.2. Relación de marcas de AMNs estudiadas y características generales	131
II.1.3. Distribución geográfica de las AMNs estudiadas	146
II.1.3.1. Distribución por comunidades autónomas	146
II.1.3.2. Distribución provincial	148
II.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	153
II.2.1. Determinación de pH, CE, E_{redox} y rH	153
II.2.2. Determinación de Dureza, Alcalinidad y Residuo Seco	156
II.2.3. Determinación de aniones mayoritarios y minoritarios	163
II.2.4. Determinación de cationes mayoritarios y minoritarios	163
II.2.5. Determinación de metales y metaloides traza	163
II.2.6. Condiciones experimentales de las técnicas instrumentales Empleadas	164
II.2.6.1. Cromatografía iónica con detección de conductividad eléctrica (IC-EC)	164
II.2.6.2. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrometría de masas (ICP-MS)	167
II.2.6.3. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección óptica (ICP-AES)	169
II.3. MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS	170
II.3.1. Aspectos generales	170
II.3.2. Estudio comparativo con los datos que figuran en las etiquetas de los envases de AMNs	171
II.3.3. Análisis estadístico descriptivo	172

II.3.4. Técnicas de Reconocimiento de Patrones	173
II.4. CLASIFICACIONES HIDROQUÍMICAS	174
II.4.1. Según RS o CE de las AMNs	174
II.4.2. Según la dureza de las AMNs	175
II.4.3. Según las menciones de etiquetado de las AMNs	175
II.4.4. Según las facies hidroquímica (Diagrama de Piper)	175
CAPÍTULO III: ESTUDIO HIDROQUÍMICO EN BASE A PARÁMETROS GENERALES Y COMPONENTES MAYORITARIOS	179
III.1. INTRODUCCIÓN	181
III.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	182
III.2.1. Descripción estadística elemental	182
III.2.1.1. Estudio global	182
III.2.1.2. Estudio espacial	197
III.2.2. Estudio de correlaciones entre variables	212
III.2.2.1. Estudio global	212
III.2.2.2. Estudio espacial	218
III.3. CLASIFICACIONES HIDROQUÍMICAS	222
III.3.1. Resíduo seco	223
III.3.1.1. Estudio global	223
III.3.1.2. Estudio espacial	224
III.3.2. Dureza	228
III.3.2.1. Estudio global	228
III.3.2.2. Estudio espacial	228
III.3.3. Menciones de etiquetado	233
III.3.3.1. Estudio global	233
III.3.3.2. Estudio espacial	235
III.3.4. Facies Hidroquímica	244

III.3.4.1. Estudio global	244
III.3.4.2. Estudio espacial	250
III.4. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO HIDROQUÍMICO.....	256
CAPÍTULO IV: ESTUDIO DE LOS NIVELES DE OLIGOELEMENTOS PRESENTES EN LAS AGUAS MINERALES NATURALES. VALORACIÓN NUTRICIONAL DE MACRO Y MICROCONSTITUYENTES	263
IV.1. INTRODUCCIÓN	265
IV.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO ELEMENTAL	269
IV.2.1. Estudio global	269
IV.2.1.1. Parámetros estadísticos.....	269
IV.2.1.2. Evaluación en base a criterios de calidad legales y bibliográficos.....	283
IV.2.2. Estudio espacial y comparativo por comunidades autónomas	292
IV.3 VALORACIÓN NUTRICIONAL	307
IV.3.1. Introducción	307
IV.3.2. Macrocomponentes	308
IV.3.3. Oligoelementos	311
IV.4. CONCLUSIONES	315
CAPÍTULO V: ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE LAS AMNs ENVASADAS MEDIANTE TÉCNICAS DE RECONOCIMIENTO DE PATRONES	319
V.1 INTRODUCCIÓN	321
V.2 DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE LAS AMNS DE ESPAÑA.....	321
V.3. DIAGRAMAS DE CAJA Y BIGOTES (BOX AND WHISKER PLOT)	325
V.4 TESTS NO PARAMÉTRICOS	334
V.5. TÉCNICAS DE RECONOCIMIENTO DE PATRONES	337
V.5.1. Análisis en Componentes Principales (PCA)	337
V.5.2. Análisis Discriminante Lineal por Pasos (FS-LDA)	347

V.5.3. Redes Neuronales Artificiales (ANN)	350
V.6. Conclusiones.....	352
CONCLUSIONES FINALES	355
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	365

OBJETO Y CONTENIDO DEL TRABAJO.

El trabajo de investigación que se recoge en esta Tesis Doctoral se encuadra dentro de los estudios realizados por el Grupo de Investigación “Química Analítica Ambiental” en los últimos veinticinco años acerca de la problemática de distintos sistemas ambientales: aguas (superficiales y subterráneas, aguas de lluvia, aguas residuales), atmosfera (partículas sedimentables y suspensión, polen, gases), suelos y sedimentos acuáticos, residuos (lodos de depuradora, residuos industriales, etc.). El presente trabajo supone el inicio de una nueva línea de trabajo, incorporando al agua mineral natural como un elemento más del objeto de estudio, tanto desde el punto de vista físico-químico y medioambiental, como desde el punto de vista de su influencia sobre la nutrición y salud humanas.

Las aguas minerales naturales (AMNs) son mezclas, heterogéneas y homogéneas, de diversas sustancias, donde intervienen, además del agua, un grupo de sales minerales y gases que son beneficiosos para la salud humana, y que participan en una serie de funciones orgánicas necesarias para el correcto funcionamiento del organismo humano.

Estas aguas, de procedencia subterránea, presentan una serie de características propias que no deben cambiar sustancialmente con el tiempo o con cambios físicos determinados, como podría ser cambios de caudal del manantial o pozo. El interés se centra tanto en las cualidades fisicoquímicas como en las biológicas.

Las AMNs presentan unas exigencias con respecto a su procedencia -aguas subterráneas con unas características físico-químicas y unos requisitos de reconocimiento de la denominación- que las hace apropiadas para bebida natural. Este hecho hace necesario la realización de estudios tendentes a conseguir unas cualidades de constancia que las hagan buenas al paladar en todo momento y lugar. Hoy día ya se habla, en restaurantes y hoteles, de una carta de aguas minerales

naturales que se seleccionan en catas adecuadas, al igual que la cata de vinos y aceites de oliva, que le permiten una denominación de origen.

Dentro de este contexto, se encuadra el trabajo de investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los objetivos generales de este trabajo de investigación se centran por tanto en el estudio de las características físico-químicas de estas aguas y de su valoración nutricional y establecer clasificaciones y modelos que permitan una identificación clara de su procedencia.

Los objetivos concretos que se pretenden alcanzar con la realización de la Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Recopilación de información sobre las AMNs comercializadas en España dentro de las marcas registradas en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE) DO C 297 de 20-11-2008, con el objeto de:
 - a. Realizar la toma de muestras de un porcentaje significativo de dichas aguas que procedan de la mayor parte de los sistemas geográficos de España.
 - b. Realizar un estudio de la distribución geográfica por comunidades autónomas y provincias con objeto de catalogar las muestras en las zonas geológicas en que se encuentran respecto a la litología general de España y sus acuíferos.
2. Establecer la composición físico-química de las AMNs utilizando las metodologías analíticas apropiadas según sus niveles de concentración. En concreto se pretenden la determinación de los siguientes parámetros:
 - a. Parámetros físico-químicos generales: pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (E_{redox}), rH, dureza, alcalinidad total y residuo seco (RS).
 - b. Cationes inorgánicos mayoritarios: Ca, Mg, Na, K, Sr, Li y Si.
 - c. Aniones inorgánicos y orgánicos mayoritarios y minoritarios: bicarbonato (HCO_3^-), sulfato ($SO_4^{=}$), cloruro (Cl^-), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), fluoruro

(F⁻), bromuro (Br⁻), borato (BO₃³⁻), fosfato (PO₄³⁻), formiato (HCOO⁻) y oxalato (C₂O₄⁼).

- d. Oligoelementos, tanto metales como metaloides a nivel de trazas: Al, As, Sb, Ba, Be, B, Cd, Cs, Zn, Co, Cu, Cr, Sr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, Ti, Th, U y V.
3. Realizar un estudio hidroquímico espacial (tanto global para toda España como parcial por comunidades autónomas) en base a los datos analíticos de los parámetros generales y componentes mayoritarios al objeto de conseguir estos objetivos.
 - a. Realizar una descripción estadística elemental y poner de manifiesto la variabilidad de las muestras objeto de estudio y compararlas con muestras procedentes de otros países, así como evaluarlas en base a criterios de calidad recogidos en la legislación.
 - b. Realizar un estudio de correlaciones entre variables al objeto de detectar aquellas parejas de valores mas correlacionadas.
 - c. Clasificar las muestras de agua en base a los siguientes criterios: mineralización/residuo seco, dureza, menciones de etiquetado y facies hidroquímica, con el objeto de poder establecer clasificaciones hidroquímicas y poder evaluar y comparar las distintas muestras.
 4. Realizar un estudio espacial de los niveles de oligoelementos (tanto global para toda España como parcial por comunidades autónomas) en base a los datos analíticos de los distintos metales y metaloides trazas al objeto de conseguir estos objetivos
 - a. Realizar una descripción estadística elemental y poner de manifiesto la variabilidad de las muestras objeto de estudio y realizar una evaluación en base a criterios legales y bibliográficos.
 - b. Realizar una valoración nutricional de las AMNs estudiadas en base a los macro y microcomponentes. Dicho estudio se realiza para tratar de caracterizar y diferenciar unas aguas de otras, en base a poseer un bien para la salud humana.

5. Realizar un estudio de la distribución geográfica de las muestras mediante técnicas quimiométricas de reconocimiento de patrones con el objeto de identificar de una manera objetiva la procedencia de las distintas muestras según su composición química mediante modelos. En particular se pretende evaluar el siguiente procedimiento de empleo secuencial de distintas técnicas quimiométricas.
 - a. Aplicación del test de comparación no paramétrico denominado de Kruskal-Wallis con el fin de encontrar variables que presenten diferencias significativas entre los distintos orígenes.
 - b. Aplicación del análisis de componentes principales (PCA) con el fin de obtener nuevas variables que retengan la máxima información del conjunto de datos. La representación de los datos en el espacio de las nuevas variables da cuenta de las tendencias de agrupamiento de las muestras y de las variables con mayor capacidad diferenciadora.
 - c. Aplicación del análisis discriminante lineal (LDA) para generar un modelo lineal de clasificación, en concreto un modelo de inclusión sucesiva de variables por pasos.
 - d. Aplicación de redes neuronales artificiales para generar nuevos modelos en base a las variables seleccionadas mediante LDA y realizar su validación.

La presente memoria de Tesis Doctoral recoge el trabajo de investigación realizado para el cumplimiento de estos objetivos y consta de cinco capítulos:

- I.** Introducción y antecedentes bibliográficos
- II.** Métodos experimentales
- III.** Estudio hidroquímico en base a parámetros generales y componentes mayoritarios.
- IV.** Estudio de los niveles de oligoelementos y valoración nutricional en base a macrocomponentes y oligoelementos.

V. Estudio quimiométrico en base a técnicas de reconocimiento de patrones.

En el Capítulo I de Introducción se realiza un estudio de los antecedentes bibliográficos sobre distintas cuestiones: aspectos generales de las aguas minerales naturales, su procedencia, sus cualidades hidrogeológicas, características hidrogeológicas de España, valoración nutricional, etc. Igualmente se realiza un estudio de la legislación relativa a las aguas de bebida envasadas y sobre las metodologías analíticas disponibles para el tratamiento de resultados.

El Capítulo II detalla los distintos métodos experimentales empleados en el presente trabajo de investigación. Se realiza en primer lugar una descripción de las AMNs estudiadas en el presente trabajo. A continuación se describen los métodos de análisis empleados para la determinación de los distintos parámetros mediante Cromatografía iónica con detección de conductividad eléctrica (IC-EC) y Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrofotometría de masas (ICP-MS). En tercer lugar se describe las condiciones experimentales específicas empleadas en las distintas técnicas instrumentales, describiéndose en los Anexos los estudios de validación realizados. Por último, se realiza una descripción de los métodos empleados para el tratamiento y visualización de los resultados obtenidos.

El Capítulo III incluye los distintos estudios realizados para la consecución de los objetivos que se pretenden alcanzar en lo referente al Estudio Hidroquímico. Se describe el estudio hidroquímico en base a parámetros generales y componentes mayoritarios y una discusión de los mismos en base a los objetivos planteados anteriormente, respecto a su composición química, a su localización geográfica, a su clasificación hidroquímica, a su análisis estadístico, a su comparación entre comunidades, etc.

El Capítulo IV incluye todo lo relacionado con el estudio de los niveles de oligoelementos y valoración nutricional. Se exponen los resultados obtenidos en cuanto a un estudio de los niveles de oligoelementos presentes en las aguas minerales naturales y a una valoración nutricional de los macro y

microconstituyentes y la discusión de los mismos en base a los objetivos planteados anteriormente respecto a su composición química, a su localización geográfica, a su análisis estadístico, a su comparación entre comunidades, etc.

En el Capítulo V se realiza el estudio quimiométrico mediante técnicas de reconocimiento de patrones para la consecución de los objetivos enunciados anteriormente. Se exponen los resultados obtenidos en cuanto a un estudio de la distribución geográfica de las aguas minerales naturales envasadas y la discusión de los mismos en base a los objetivos planteados anteriormente, respecto a su composición química, a su localización geográfica en los cinco sistemas montañosos considerados, a sus modelos de clasificación mediante las técnicas de reconocimiento de patrones, etc.

Por último, en la Memoria se exponen las Conclusiones obtenidas en el trabajo de investigación y se recogen las referencias bibliográficas citadas en el presente trabajo.

Con objeto de no alargar excesivamente el tamaño de la presente Memoria, en los Anexos que se incluyen en formato digital en el DVD adjunto, se han recogido los datos experimentales originales obtenidos así como algunos de los estudios parciales realizados por comunidades.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

I.1. EL AGUA NATURAL: CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

I.1.1. Aspectos generales

La vida en la tierra depende del agua –el 70% del cuerpo de un ser vivo y el 90% de una planta es agua - de manera que para sobrevivir, asimilar los nutrientes, bombear la sangre, regular la temperatura y disolver los desechos, el hombre necesita ingerir dos litros y medio de agua diarios, tanto los incluidos en alimentos sólidos como en líquidos o, directamente, como agua de la naturaleza.

En el Planeta hay 1.400 millones de Km^3 de agua, de los que 1.370 millones de Km^3 son agua de los océanos, cubriendo un área de 361 millones de Km^2 , siendo agua salada del 3,5% de concentración media, resultando inadecuada para la mayor parte de usos, y los 30 millones restantes corresponden a agua de los polos y glaciares (26 millones de Km^3 , no aprovechables), de los lagos (230.000 Km^3), de la atmósfera (13.000 Km^3), de los ríos y arroyos (1.700 Km^3) y el resto (3.200.000 Km^3) de las aguas subterráneas. Como se podrá comprobar, las aguas subterráneas resultan ser el recurso más importante en cuanto a cantidad y calidad para el abastecimiento de las necesidades de agua de los seres vivos. El agua dulce, procedente de aguas superficiales (ríos, lagos, arroyos, glaciares, etc.) y subterráneas representa solo el 3 % del total del agua del planeta.

En realidad, éste agua dulce no es agua químicamente pura sino que es una disolución-suspensión de minerales, materia orgánica y sustancias compuestas y de bacterias necesarias para los organismos vivos. Esta agua es la que los animales y plantas pueden utilizar pues el agua pura no resultaría adecuada por no contener disueltos los minerales que el cuerpo necesita.

Como consecuencia de su estructura y dada su naturaleza polar, el agua posee unas excelentes condiciones como disolvente, siendo conocido como disolvente universal. Es capaz de disolver sales cristalizadas y compuestos iónicos (sales, ácidos y bases) gracias a la atracción electrostática entre los dipolos de agua y los iones, que forman iones hidratados muy estables, arrancando dichos iones de la red cristalina. El agua también disuelve compuestos orgánicos o moleculares del tipo sustancias polares, como azúcares, alcoholes sencillos, aldehídos y aminas no

ionizadas, gracias a la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los posibles hidrógenos positivos de las moléculas del compuesto orgánico, fijándose dentro de la estructura de la misma con relativamente poca distorsión.

Esta propiedad resultará de interés en las aguas mineromedicinales y minerales naturales, pues su composición dependerá, relativamente, de los minerales de que estén formadas las rocas que atraviesa el agua en su recorrido, del caudal y tiempo de residencia del agua en el acuífero y de la temperatura. El agua es el componente mayoritario de estas aguas minerales y sus propiedades, principalmente las físicas, prevalecen sobre las de los demás componentes, dándole sus características peculiares (Armijo, M. y San Martín, J., 1994).

I.1.2. El ciclo hidrológico.

Se denomina “Ciclo Hidrológico” al movimiento general del agua, ascendente por evaporación y descendente, primero por las precipitaciones, y después en forma de escorrentía superficial y subterránea (Figura I.1). Sobre esta definición tan simple podemos realizar algunas observaciones (Sanchez San Roman, F.J., 2004).



Figura I.1 Esquema del ciclo hidrológico del agua

- La evaporación y precipitación, aunque es cierto que la evaporación predomina en el océano y la precipitación en los continentes, se producen tanto en el continente como en los océanos.

- La escorrentía subterránea es mucho más lenta que la superficial. Las aguas subterráneas no son más que una de las fases o etapas del ciclo del agua, no tienen ningún misterioso origen magmático o profundo.

Otras aguas subterráneas que parecen ajenas al ciclo son las que aparecen en regiones desérticas. Son aguas que se infiltraron hace decenas de miles de años cuando esas mismas zonas desérticas no eran tales. Tanto éstas como las aguas fósiles pertenecen al Ciclo Hidrológico, pero han estado apartadas de él un periodo muy prolongado.

Las fases del ciclo se pueden comenzar en cualquier punto, pues se trata de un ciclo, pero lo más intuitivo puede ser comenzar en la precipitación y considerar qué caminos puede seguir el agua que cae sobre los continentes en las precipitaciones:

a) Evaporación. Una parte se evapora desde la superficie del suelo (“charcos”) o si ha quedado retenida sobre las hojas de los árboles. A éste último fenómeno se le denomina “interceptación”, y en lluvias de corta duración sobre zonas de bosques puede devolver a la atmósfera una gran parte del agua precipitada sin haber tocado el suelo (en zonas de bosque se ha medido que la interceptación habitualmente varía del 20 al 30%; en cuencas en las que ha aumentado la superficie de bosque, se aprecia claramente una disminución en la escorrentía (Martínez, J., 2006).

b) Infiltración. El agua infiltrada puede, a su vez, seguir estos caminos (ver Figura I.1):

b1) Evaporación. Se evapora desde el suelo húmedo, sin relación con la posible vegetación.

b2) Transpiración. Las raíces de las plantas absorben el agua infiltrada en el suelo, una pequeña parte es retenida para su crecimiento y la mayor parte es transpirada.

La suma de b1) y b2) se estudia conjuntamente: es la evapotranspiración.

b3) Escorrentía subsuperficial o hipodérmica, (“interflow”), que tras un corto recorrido lateral antes de llegar a la superficie freática acaba saliendo a la superficie.

b4) Si no es evaporada ni atrapada por las raíces, la gravedad continuará llevándola hacia abajo, hasta la superficie freática; allí aún puede ser atrapada por las raíces de las plantas “freatofitas” (chopos, álamos), de raíces muy profundas, y que a diferencia de otras plantas, buscan el agua del medio saturado.

b5) Finalmente, el agua restante da lugar a la escorrentía subterránea y a los acuíferos.

c) Escorrentía superficial. El agua de las precipitaciones que no es evaporada ni infiltrada, escurre superficialmente. Aún le pueden suceder varias cosas:

c1) Parte es evaporada: desde la superficie de ríos, lagos y embalses también se evapora una pequeña parte. Puede llegar a ser importante en lugares áridos que se abastecen con un embalse.

c2) Otra parte puede quedar retenida como nieve o hielo o en lagos o embalses. (“Escorrentía superficial diferida”).

c3) Finalmente una parte importante es la escorrentía superficial rápida que sigue su camino hacia el mar.

En resumen, hemos visto que el agua precipitada puede: sufrir evaporación y evapotranspiración (a, b1, b2, b4, c1), escurrir superficialmente o constituir escorrentía subterránea.

I.2. EL AGUA SUBTERRÁNEA: CONCEPTOS Y TÉRMINOS.

La Hidrología subterránea es aquella parte de la Hidrología que corresponde al almacenamiento y circulación y distribución de las aguas terrestres en la zona saturada de las formaciones geológicas, teniendo en cuenta sus propiedades físicas y químicas, sus interacciones con el medio físico y biológico y sus reacciones a la acción del hombre (Llamas, M.R., 1992).

I.2.1. Tipos y características de los acuíferos

Como se ha visto en el apartado anterior, el agua se infiltra hasta encontrar una capa compacta o estrato impermeable, acumulándose por los poros, grietas y

fisuras de los materiales que, por su naturaleza, tienen capacidad de almacenarla y transmitirla, constituyendo la capa freática, cuyo nivel inferior no suele sobrepasar los veinte metros; a veces, en casos de rocas permeables de gran espesor, puede llegar a centenares y aun millares de metros. Estas formaciones geológicas que contienen o han contenido agua y por las cuales el agua puede fluir son las que se denominan acuíferos (Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente, 1995). La parte superficial del suelo que retiene cierta cantidad del agua de lluvia, variable según la época del año, es la denominada “zona no saturada”, desde donde puede darse aún la evaporación; sin embargo, a partir de cierta profundidad, variable de acuerdo con la naturaleza del terreno, todos los poros, grietas u oquedades del terreno están rellenos de agua, constituyendo la “zona saturada”. En ella, el agua se desplaza en dirección básicamente horizontal, con una velocidad generalmente muy baja (son velocidades típicas: 1m/día en terrenos permeables y 1mm/día en terrenos poco permeables (Llamas, M.R., 1992) hasta alcanzar el exterior, bien sea por un manantial o por su incorporación directa a la red fluvial, a un pozo de bombeo, a los lagos o al propio mar.

Las dimensiones de los poros, de las fracturas o de las oquedades y la interconexión y continuidad entre ellos son las que nos marcan la capacidad del subsuelo para almacenar y transmitir el agua; es lo que se denomina la permeabilidad del terreno. Es por esta razón por la que podemos diferenciar diversos tipos de acuíferos (Plan Hidrológico del Guadalquivir, 1994), a saber:

- 1)** En las formaciones carbonatadas los materiales son, generalmente, calizas, dolomías, mármoles y algunas margas calcáreas, estando su permeabilidad en relación directa con las redes de fractura que, con el tiempo, van ampliándose por disolución, siguiendo un proceso denominado Karstificación. En éstas formaciones el agua puede alcanzar velocidades importantes, muy superiores a las que tienen lugar en los materiales granulares; por esta razón estos acuíferos suelen ser los más vulnerables a la contaminación.
- 2)** Los Acuíferos Detríticos están formados por materiales granulares, conglomerados, arenas, limos y arcillas, alternando horizontes impermeables o semipermeables con otros permeables, dando lugar a acuíferos denominados

multicapa que pueden contener aguas de diferentes calidades. Su capacidad de contener y transmitir agua es función del porcentaje de huecos disponibles para el flujo entre sus partículas. Generalmente, la velocidad de circulación del agua es muy pequeña, inferior a la de los carbonatados.

- 3)** Los Acuíferos Aluviales son, en realidad, detríticos, y es de destacar la gran conexión hidráulica que suele existir entre el río y su aluvial, de manera que, dependiendo de las condiciones del nivel del río frente al piezométrico del acuífero, puede el río alimentar al acuífero (río influente) o el acuífero al río (río efluente).

Cuando una capa de agua freática que circula por el subsuelo se introduce por debajo de terrenos impermeables, se comporta como en el caso de las conducciones forzadas y constituye las capas artesianas, originadoras de pozos artesianos, en los que la salida del agua obedece a la ley de los vasos comunicantes.

Las capas artesianas, a diferencia de las freáticas, no suelen estar recubiertas de capas de aguas más superficiales. En cambio, por debajo de ambas se encuentran las “aguas profundas” que alcanzan hasta las zonas magmáticas. Estas aguas profundas escapan al ciclo general hidrológico, figurando entre las mismas las aguas volcánicas, magmáticas, plutónicas o juveniles, metamórficas, etc. Todas ellas presentan constancia de aforo, composición, temperatura, etc., siendo destacable su pureza bacteriológica.

Muchas aguas minerales pueden originarse en zonas profundas, procediendo de zonas magmáticas relacionadas con fenómenos volcánicos, produciéndose el agua de una condensación de las emanaciones gaseosas. Es de destacar que en la composición de estas aguas suele figurar el nitrógeno, helio, carbónico libre, halógenos, anfígenos, etc., que también se encuentran en fumarolas y emanaciones volcánicas y nunca o rara vez en las aguas meteóricas.

Hoy día se admite que la mayoría de las aguas minerales y mineromedicinales son mixtas, esto es, mezclas de aguas vírgenes o eruptivas y de infiltración y, muchas veces, de marcado predominio de las aguas de infiltración. En las capas más superficiales de terrenos sedimentarios se captan las sales solubles,

principalmente alcalinas y alcalinotérreas, tales como cloruros, sulfatos, carbonatos, etc., así como materia orgánica, oxígeno, CO₂, etc., pudiéndose añadir silicatos, fosfatos, indicios de hierro, etc. La mineralización depende de la zona atravesada y de sus componentes. Las aguas profundas tienen menor mineralización cuantitativa, aunque pueda ser muy variada. En estas aguas pueden encontrarse combinaciones de nitrógeno, azufre, arsénico, silicio, flúor, sirviendo la presencia de algunos de estos elementos para acreditar el origen de las aguas. Así, los compuestos de silicio pueden encontrarse en aguas profundas hipotermales, pero también son determinables en aguas más superficiales relacionadas con batolitos graníticos.

Las propiedades fisicoquímicas de las aguas dependen de la composición y temperatura del agua que se infiltra (lluvia, nieve, río o lago), de los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en la zona no saturada que existe entre la superficie del terreno y la capa freática y de la trayectoria y tiempo que sigan las partículas de agua subterránea.

La permanencia del agua en el acuífero es muy variable, desde años hasta siglos, y ello posibilita que el agua de recarga original cambie significativamente de composición química como consecuencia de su interacción con los minerales del acuífero e implica que se produzcan variaciones sensibles de composición del agua subterránea entre diferentes zonas del acuífero (zonas de recarga o descarga por ejemplo) así como entre las partes más superficiales o profundas del mismo.

Por esta razón, cuando queremos estudiar la calidad del agua de un acuífero tenemos que fijarnos en las características del flujo subterráneo. La capacidad de la zona no saturada para filtrar, retener y depurar los agentes contaminantes determina un cierto grado de protección frente a la contaminación externa, tanto natural como artificial. Al mismo tiempo, resulta muy difícil la eliminación de un contaminante incorporado al flujo, donde puede permanecer mucho tiempo debido a las bajas velocidades del agua.

La profundidad a la que se sitúa el agua en los acuíferos es muy variable por la diversidad de condiciones geológicas y orográficas. En los valles aluviales, generalmente, el agua se encuentra a pocos metros de profundidad; en el resto de los acuíferos detríticos y en las zonas bajas de los carbonatados, es de algunas decenas de metros y en los grandes macizos carbonatados de alta permeabilidad y

espesor, llega a más de cien metros, en algunos casos a varios centenares de metros.

Es más interesante la descarga de estas masas de agua en los manantiales y pozos. El manantial o nacimiento de agua es cualquier descarga natural de agua en la superficie del suelo que pueda originar un riachuelo; cuando es de menor cuantía se denomina zona de rezumo o zona de manantío. Las tres variables que influyen en la descarga de un manantial son la “permeabilidad del terreno”, el “área de alimentación” y el “volumen de recarga”. La elevada permeabilidad permite la localización de grandes caudales de agua; el área de alimentación puede variar enormemente, pero suele guardar cierta relación con la posibilidad de infiltración y, finalmente, el volumen de recarga es dependiente de la pluviosidad de la zona y de la permeabilidad del terreno. Atendiendo al volumen de agua que puede suministrar el manantial se clasifican, siguiendo a Meinzer, en ocho categorías, siendo de primera o máxima los superiores a 2,83 m³/s y de octava o mínima los inferiores a 7,9 ml/s; por consiguiente, un aforo de un manantial de tipo medio debe estar comprendido entre unos 0,5 y 25 l/s.

La salida del agua subterránea también puede ser provocada mediante perforaciones verticales o excavaciones horizontales, practicadas con técnicas diversas adecuadas a las condiciones especiales del agua subterránea, del terreno y de los fines perseguidos. Tales son los denominados “pozos”. Pero es frecuente que la descarga se produzca en forma de manantiales, cargados de tradición histórica, superstición y hasta religiosidad.

I.2.2. Explotación de acuíferos y contaminación

En la explotación de las aguas subterráneas, es necesario tener en cuenta diversas cuestiones científico-técnicas:

- La Petrografía analiza que cada tipo de roca tiene una porosidad y una permeabilidad característica, lo que permite limitar la prospección a las zonas más prometedoras ya que la porosidad determina la cantidad de agua que se puede almacenar y la permeabilidad la facilidad con que dicha agua se podrá extraer. Porosidad de algunos tipos de rocas (en %): gravas, 25-40%; arenas y

gravas, 25-30%; arenas, 25 a 47%; arcillas, 44-50%; limos, 34 a 50%; caliza, 1-17%; arenisca, 4-26%; yeso, 4%. Distinguimos tres tipos de porosidad: Microporosidad < 0.1 mm, Porosidad capilar de 0,1-2 mm y Macroporosidad > 2 mm.

- La Estratigrafía es también esencial, puesto que permite determinar la posición y espesor de los horizontes acuíferos.
- La Geología estructural permite determinar desplazamientos tectónicos, zonas de fracturación, etc., trascendentes en la determinación de las capas de agua y sus posibles desplazamientos.
- La Geomorfología proporciona información litológica, estratigráfica y estructural, importante en la investigación hidrogeológica.
- Finalmente, en una exploración científica se suele recurrir a técnicas hidrológicas, geofísicas, de superficie, etc., que permiten alcanzar óptimos resultados mediante la aplicación de métodos magnéticos, gravimétricos, sísmicos, electrónicos, etc.

En la captación de un agua mineromedicinal, las características físicas, químicas y bacteriológicas del agua problema no deben ser alteradas y, por consiguiente, el captado de un agua mineral debe atender:

- a) Protección al máximo posible del recorrido del curso del agua, desde su origen al punto de explotación o utilización.
- b) Aislamiento al máximo de la chimenea de ascensión del agua mineral, a ser posible desde un nivel geológico sano y prácticamente impermeable.

La mayor o menor facilidad con que un acuífero puede ser contaminado determina su “grado de vulnerabilidad”, dependiente de factores intrínsecos de las zonas no saturadas y saturadas; por ejemplo, cuanto más profunda esté la zona de saturación, menos vulnerable y cuanto más fina la textura granular del subsuelo, menos vulnerable también a la contaminación por elementos absorbibles o no degradables. De todas formas, muchos compuestos orgánicos persistentes procedentes de pesticidas y algunos metales pesados, pueden alcanzar la zona

saturada llegando a contaminar el acuífero. Los acuíferos carbonatados o Kársticos, que presentan una fisuración grande con conductos relativamente amplios, de gran permeabilidad, resultaran especialmente vulnerables; y al ser cortos los tiempos de tránsitos en la zona no saturada, estos efectos se producen con bastante rapidez; del mismo modo y por las mismas razones, la regeneración del acuífero es también más rápida. Sin embargo, en los acuíferos detríticos o aluviales, que poseen un dimensionamiento de poros relativamente más pequeños, siendo por ello el terreno más impermeable y en los que la velocidad del agua es más lenta, se dificulta o impide la percolación desde la superficie del terreno, resultando menos vulnerables.

Las aguas subterráneas no están desconectadas de las actividades que se desarrollan en la superficie del terreno; algunas de estas pueden afectarlas de modo importante, tanto en su cuantía y régimen de flujo como en su calidad. En las tablas I.1. y I.2 se reflejan algunas posibles causas de deterioros cuantitativos y cualitativos (Baeza, J. y Fernández, J.A., 2000).

Tabla I.1 Impactos cuantitativos sobre las aguas subterráneas.

IMPACTOS	CAUSAS POSIBLES	EFFECTOS
DISMINUCIÓN RECARGA	impermeabilización área recarga derivación escorrentía superficial alteración régimen ríos	ALTERACIÓN CAUDALES
VARIACIÓN NIVELES	drenaje incremento de extracciones recarga artificial	ALTERACIÓN CAUDALES
SOBREEXPLOTACIÓN	extracción superior o renovación	AGOTAMINETO CAPTACIONES
CONEXIÓN ACUÍFEROS	sondeos obras civiles	VARIACIÓN TEMPERATURA

Tabla I.2. Impactos cualitativos sobre las aguas subterráneas.

<p>INFILTRACIÓN DE LÍQUIDOS CONTAMINANTES</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vertido al terreno de residuos líquidos <ul style="list-style-type: none"> - Riego con aguas residuales - Fugas en conducciones o depósitos subterráneos <ul style="list-style-type: none"> - Derrame accidental en transportes

<ul style="list-style-type: none"> - Recarga de cursos superficiales contaminados - Precipitaciones atmosféricas contaminadas
<p>INFILTRACIÓN DE LIXIVIADOS POR LLUVIA Y RIEGO</p> <ul style="list-style-type: none"> - En vertederos de residuos sólidos - Depósito a la intemperie de minerales, abonos--- - Fertilizantes y plaguicidas en cultivos o bosques - Herbicidas, plomo de gasolinas, sal, en carreteras
<p>INTRUSIÓN MARINA INDUCIDA POR BOMBEO</p>

El mejor conocimiento de estos riesgos de alteración de las características de las aguas subterráneas, ha repercutido en una evolución de la legislación tendente al reforzamiento de las medidas de protección de los recursos de aguas minerales.

De ordinario, los manantiales de aguas minerales y mineromedicinales son declarados de utilidad pública y, consiguientemente, están sometidos a legislación sanitaria; pero, además, el derecho de propiedad obliga al propietario a defender el manantial de toda posible alteración y, en particular, de toda contaminación por encima o por debajo del acuífero. De aquí la justificación del llamado “perímetro de protección” o zona de terreno en la que no puede realizarse maniobra alguna que pueda alterar las aguas del manantial objeto de protección. En España, en 1928, se estableció que “el propietario tendrá derecho, una vez que se compruebe y declare la utilidad pública de la explotación, a la expropiación forzosa de los terrenos necesarios para llevarla a efecto y defender la pureza e integridad del manantial y, además, a un perímetro de protección variable en cada caso, según la constitución del terreno”. El Real Decreto 1798/2010, adaptado a la Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas de julio de 1980, y sus modificaciones respectivas, establece las medidas de protección del manantial y zona circundante contra la contaminación, que son las siguientes (RD 1798/2010, de 30 de diciembre):

- Zona A de protección inmediata, aproximadamente circular o elíptica de 5 a 25 m de radio, limitada por un cierre y a la que solo puede acceder el personal de mantenimiento y en la que únicamente se pueden practicar actividades propias de la captación del agua mineral protegida.

- Zona B de protección contra la contaminación química o microbiológica variable con la hidrogeología e hidrodinamismo del entorno y del sistema acuífero, en la que se evitarán labores agrícolas, explotaciones ganaderas, instalaciones industriales, vertidos urbanos o industriales, otros pozos, etc.
- Zona C de protección contra afecciones en cantidad que engloba a las dos anteriores y está delimitada por el perímetro de protección previsto en la legislación vigente, dependiente de la hidrogeología e hidrodinamismo del sistema acuífero, siendo incompatible con cualquier otra captación por bombeo, debiéndose impedir la intersección del flujo en el mismo por sondeo incluso profundos, si bien tal zona de protección puede ser origen de conflictos administrativos y judiciales.

I.2.3. Características hidrogeológicas de España: sus acuíferos

I.2.3.1. Características hidrogeológicas

España es uno de los países con mayor riqueza de agua subterránea de Europa, con una gran variedad que depende de las rocas que constituyen los acuíferos. Debido a la diversidad geológica española, existen diferencias importantes ya que la composición mineral de las rocas es distinta para casi cada sierra, y así las aguas pueden ser bicarbonatadas cálcicas, como las procedentes de los grandes acuíferos de Asturias, Cantabria o la Cordillera Ibérica, o ricas en sílice, como las que circulan por los granitos de Cataluña, Galicia o la Cordillera Central.

En las Fig. I.2 y I.3 se representan los mapas de litología general y Geológico de España. Se puede diferenciar un área predominantemente silíceo, que coincide a grandes rasgos con los afloramientos más antiguos –granitos, pizarras y esquistos, sobre todo-, y que dan lugar a formaciones de muy baja permeabilidad.



Figura I.2. Mapa de litología general de España

Ocupa el tercio occidental, Galicia, incluyendo gran parte de Portugal, penetra profundamente por el Centro a través de los Montes de León, el Sistema Central y un amplio corredor que se extiende desde los Montes de Toledo hasta Sierra Morena (figura I.1 y figura I.2), y que ocupa otras pequeñas áreas en el Sur, Centro y Nordeste. A causa de las fuertes pendientes del paso de la Meseta a Portugal, no hay depósitos aluviales importantes, puesto que los ríos están aún en proceso de encajamiento y lejos del equilibrio (Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente, 1995).

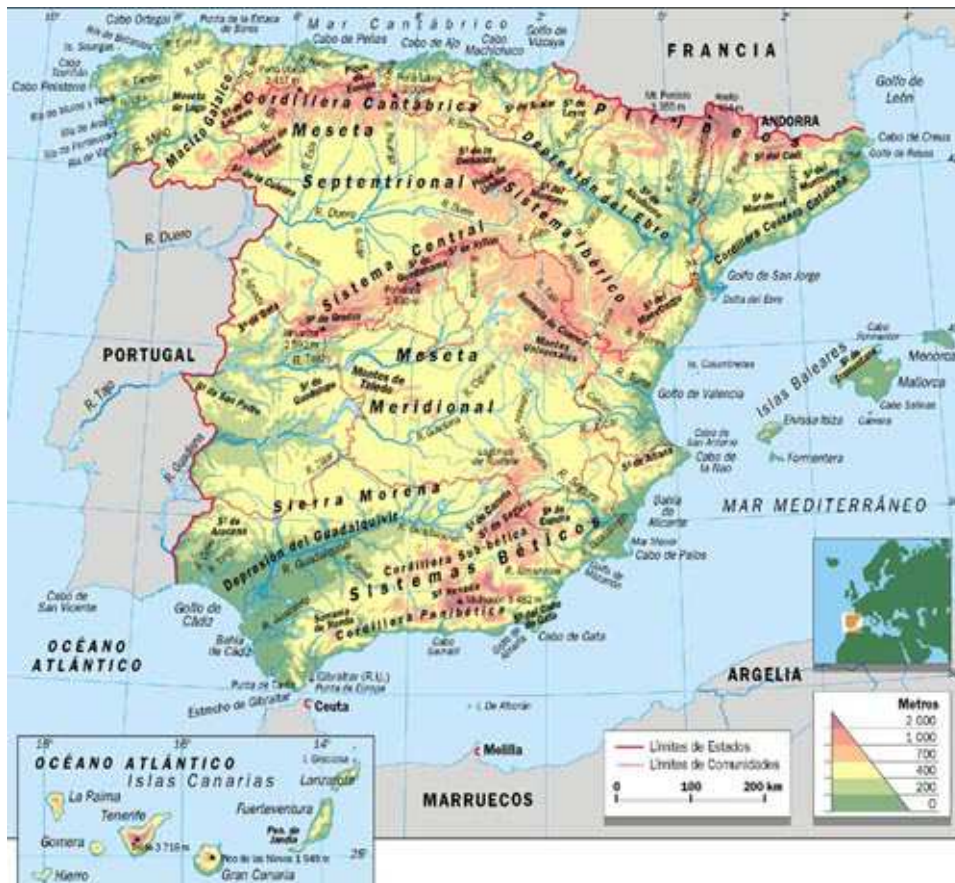


Figura I.3. Mapa Geológico de España

En Levante y parte de Cataluña y del Sur dominan los materiales calcáreos, que se extienden también hacia la Meseta Norte y a lo largo de los Pirineos y Cordillera Cantábrica. Las Islas Baleares están también incluidas en esta España caliza. Esta España calcárea se corresponde con los dominios de las grandes formaciones carbonatadas y pertenece en su mayor parte a terrenos de edad Mesozóica y, en menor grado, a depósitos terciarios. Tales formaciones ocupan algo más de la quinta parte del solar Hispano (Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente, 1995), (Custodio, E., 2001), (Custodio, E., Llamas, M.R. (eds) (1976; 1983).

Por último, existe una franja en forma de S, con extremos en Cataluña (NE) y bajo Guadalquivir (SW), que cruza por el Centro de ambas Mesetas y sigue las depresiones del Duero y Ebro, que está formada por materiales predominantemente arcillosos y detríticos de los rellenos Terciarios y Cuaternarios. Engloba las grandes áreas de sedimentación terciaria, sobre las que se forman los amplios valles de los

grandes ríos peninsulares. En Canarias dominan casi exclusivamente las formaciones volcánicas de gran espesor, las cuales también están representadas en pequeñas áreas del Norte de Cataluña, Levante y cabecera del Guadiana.

I.2.3.2. Sistemas acuíferos

La existencia de acuíferos (figura I.4) está ligada a grandes rasgos a la anterior descripción litológica. Se puede ver que del orden de la mitad del territorio de la Península está formada por formaciones desprovistas o con solo pequeños acuíferos de poca entidad, aunque, a pesar de su reducida permeabilidad general (que a veces se incrementa por la presencia de discontinuidades genéticas y estructurales), los acuíferos formados en estos macizos, aunque heterogéneos y con recursos limitados, en numerosos casos es posible obtener en ellos pequeñas cantidades de agua suficientes para atender numerosas demandas. Estas zonas ocupan principalmente la mitad SW de la Península y el borde Norte (Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente, 1995), (Custodio, E., 2001).

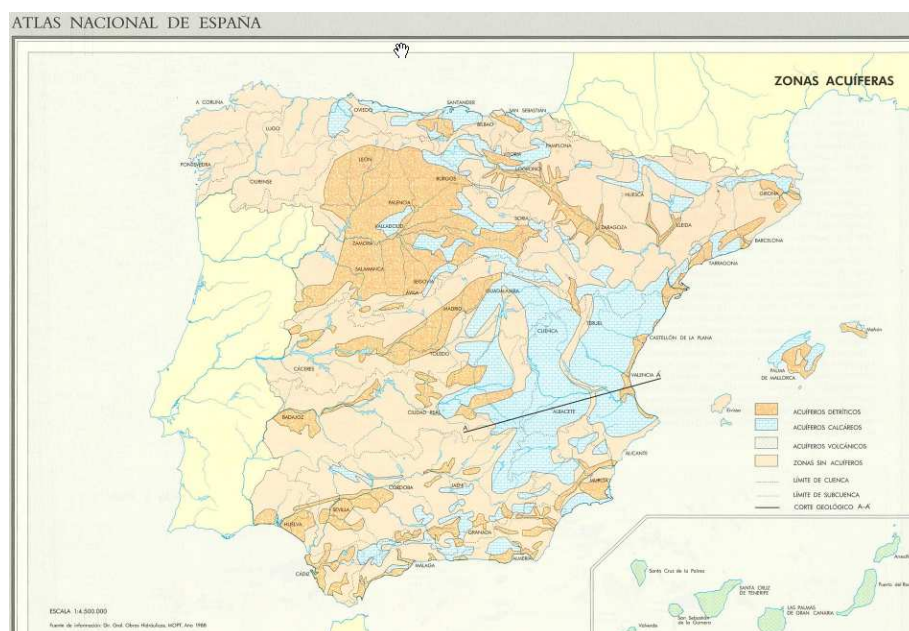


Figura I.4. Síntesis de Acuíferos

En el área Levantina, desde el Centro al Mediterráneo, y desde Cataluña al Sur, abundan las formaciones permeables por fisuración, principalmente calizas y

dolomías, con frecuentes manifestaciones kársticas y la presencia de algunos importantes manantiales. Son rocas que admiten con facilidad el agua de la lluvia y de las escorrentías superficiales, como consecuencia de fenómenos de disolución de los carbonatos, que pueden dar lugar a las importantes redes kársticas internas y a los copiosos manantiales. La permeabilidad es muy variable y el grado de dislocación es grande, de modo que no es raro encontrar grandes formaciones divididas en bloques semiaislados por formaciones menos permeables. En el Levante propiamente dicho, las características acuíferas suelen ser buenas, en ocasiones las captaciones muestran muy elevados caudales específicos y los espesores saturados son importantes. En Cataluña, si bien se conocen manantiales con caudales medios de hasta 2 m³/s, la permeabilidad suele ser menor y mucho más irregular.

En la Cordillera Cantábrica ocupan extensiones de gran entidad, con fuentes caudalosas que contribuyen notablemente a los aportes de los ríos Sella, Cares, Deva, Miera, Asón y del propio Ebro en su cabecera. También están presentes en el Pirineo, en particular en las cuencas altas del Cinca, el Segre y el Ter (Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente, 1995).

Entre el Sistema Ibérico y las Sierras de Cazorla y Segura se desarrolla un extenso y continuo dominio de formaciones calizas y dolomíticas en el que las aguas subterráneas determinan, en gran medida, la hidrología de las diversas cuencas. En torno al vértice de Albarracín importantes surgencias kársticas alimentan los tramos superiores de los ríos Tajo, Jiloca, Mijares, Guadalquivir, Cabriel y Júcar; éste último recoge también aportes subterráneos en la Mancha Albaceteña y en las Sierras del Sur de Valencia (Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente, 1995).

El Guadiana aflora a sus lagunas en el altiplano de Montiel y desaparece luego por infiltración de las aguas en el gran acuífero de la Mancha de Ciudad Real, que tiene su descarga natural por los Ojos y las Tablas de Daimiel.

Las Sierras de Cazorla y Segura se avanan por fuentes que mantienen los caudales del Segura, del Mundo y del Guadalquivir. Desde Cádiz hasta Alicante, las

Cordilleras Béticas, que afloran después en Ibiza y en Mallorca, presentan muchas discontinuidades geológicas, por lo que solo algunos macizos carbonatados alcanzan extensiones de centenares de Km². Los situados en núcleos de altas precipitaciones reciben por ello mayor infiltración, que ceden a ríos de escaso desarrollo pero con caudales muy apreciados, como el Serpis, el Algar, el Genil, el Adra, el Guadalhorce, el Guadalfeo, el Guadiaro o el Guadalete.

Las formaciones permeables por porosidad (flujo intergranular) son en general de reducidas dimensiones, con la singular excepción de la Depresión del Duero, en el Centro-Norte, en el Tajo medio y en el bajo Guadalquivir. Su estructura es bastante homogénea, por lo cual no descargan en puntos singulares localizados, sino que sus caudales se incorporan imperceptiblemente a los ríos que los recorren; por los mismos motivos hay ocasiones en que son estos ríos los alimentadores de tales acuíferos. Esta formación del Duero tiene una permeabilidad muy variable, en ocasiones pequeña, pero constituye un enorme embalse subterráneo, aún poco conocido en detalle. En el Centro, existen otros acuíferos más o menos extensos, entre los que se encuentran las arenas del terciario de Madrid, que aunque poco permeable, tienen un espesor saturado considerable y están proporcionando una importante alternativa de abastecimiento.

Son interesantes los acuíferos aluviales del Guadalquivir, en el Sur. En su parte baja existe una extensa formación sobre cuyas posibilidades existe actualmente una gran polémica, ya que las cifras de diferentes evaluaciones apoyadas en modelos difieren notablemente, y su explotación intensiva puede ocasionar alteraciones en el hábitat de la zona, principalmente al coto de Doñana, reducto de una importante muestra de fauna y flora salvaje.

Los materiales que rellenan la depresión del Ebro, en el NE, son muy poco permeables y con frecuencia se trata de margas arcillosas que evolucionan hacia potentes formaciones yesíferas e incluso salinas. Así, los acuíferos quedan normalmente reducidos a los aluviales de los principales ríos. Estos aluviales pueden llegar a ser muy potentes y pueden ser utilizados como un importante elemento para el abastecimiento y para la regulación de las aportaciones.

En la España insular, en Baleares dominan los acuíferos en calizas, dolomías y calcarenitas, preferentemente permeables por fisuración, si bien existen zonas

llanas con depósitos recientes no consolidados, intensamente explotados. Las formaciones volcánicas de Canarias son de características hidráulicas muy variables, desde las efusiones recientes muy permeables a las espesas acumulaciones de basaltos miocenos e ignimbritas, de muy reducida permeabilidad o prácticamente impermeables.

Como resumen, y considerando los manantiales que podrían dar lugar a aguas minerales naturales, se pueden observar aguas subterráneas que son propicias para producir los diferentes tipos de calidad de aguas minerales. Las aguas que han circulado por los acuíferos calcáreos de Asturias, Cantabria o la Cordillera Ibérica resultan bicarbonatadas cálcicas, pero pobres en sílice, ya que la roca filtrante está constituida exclusivamente por carbonato de calcio. Las aguas subterráneas que circulan por los granitos de Cataluña, Galicia o el Sistema Central aunque también son bicarbonatadas cálcicas, suelen ser más ricas en sílice por la solubilización del cuarzo y los feldespatos de calcio del granito. Si además en la circulación subterránea intervienen otros materiales sedimentarios como arcillas, margas o yesos, el agua adquiere componentes sulfatados o clorurados, dependiendo de cada caso. En determinados casos, podría suceder que el periodo de contacto entre el agua subterránea y la roca pudiese llegar a superar los cientos y miles de años, en cuyo caso aparecen también en el agua mineral una serie de elementos y compuestos químicos como el gas carbónico, flúor, litio, etc.

I.3. LAS AGUAS MINERALES NATURALES Y EL AGUA DE BEBIDA ENVASADA: TIPOS Y CUALIDADES

I.3.1. Aspectos generales

Las aguas minerales podrían definirse como aquellas que, teniendo un origen subterráneo, presentan una mineralización o temperatura característica que las hace apropiadas para determinados aprovechamientos económicos, tales como hidroterapia, envasado y comercialización como agua de bebida y recuperación de sustancias químicas (Donaire, M. y Almarza, J., 2000). Dentro de estos aprovechamientos, en las últimas décadas se asiste a un nuevo resurgimiento de las

antiguas instalaciones balnearias donde se utilizan las aguas mineromedicinales por sus propiedades curativas y beneficiosas para la salud, así como se observa un gran crecimiento en el sector de aguas de bebida envasadas como respuesta a los cambios en los gustos y preferencias de los consumidores.

Las aguas minerales han sido clasificadas por diversos autores atendiendo a diversos criterios: uso, origen, temperatura, mineralización, pH, caudal, tonacidad, mineralización global, composición química, acción fisiológica, actividad terapéutica, etc. (Armijo, M. y San Martín, J., 1994a). Algunos métodos de clasificación basados en la temperatura, la mineralización global y la composición química toman en consideración los valores de base de los países para establecer los límites y tipos de aguas correspondientes, mientras que otros métodos se basan en criterios médico-balneológicos y farmacéuticos, para el establecimiento de dichos límites. Con relación a las propiedades físicas y químicas de las aguas minerales, existen dos tipos de clasificaciones generales: una utilizada para las curas termales por vía tópica o inhalatoria, la cual toma en cuenta los denominados grupos balneológicos. Este tipo de clasificación es muy integral y se basa en las propiedades químico-físicas, terapéuticas y farmacológicas de una serie de elementos (Karakolev, 1984; Gramova et al., 1994; Romero, 2000). Otra, que aparece en los códigos alimentarios y normas de los diferentes países, que regulan las aguas minerales usadas como bebida. Toma en consideración los límites que deben tener las aguas para poseer acción biológica desde el punto de vista alimenticio y farmacéutico (Códigos Alimentario español para RS 110 y 180°C en: Armijo y Valenzuela, 1992; Código Alimentario Argentino).

Se ha llegado a pensar que las aguas minerales proceden de un recurso diferente, no vinculado al ciclo hidrológico; por ejemplo, se ha llegado a plantear que las aguas minerales son “aguas fósiles”, o “aguas juveniles” liberadas en los procesos de constitución de las rocas de la corteza. No obstante, hoy está generalmente admitido que, en cuanto a su origen, estos recursos no son intrínsecamente distintos de las aguas subterráneas renovables, sino que constituyen un subgrupo de éstas con composición y propiedades adecuadas para su empleo, sin tratamiento previo, como agua de bebida envasada o en aplicaciones terapéuticas.

Por lo tanto, la denominación “agua mineral” a semejanza de la de “agua potable”, no hace pues referencia a un tipo diferente de recurso natural, sino a un estándar de calidad que indica aptitud para determinados usos. (Baeza, J. y Fernández, J.A., 2000).

También cabría preguntarse si cualquier agua subterránea es susceptible de ser declarada agua mineral. La definición legal más completa de agua mineral es la establecida en el R.D. 1798/2010 (Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre), donde aparecen los condicionantes para el reconocimiento de un agua como mineral.

En términos hidrogeológicos estas condiciones esbozan un perfil de las aguas subterráneas potencialmente declarables minerales, cuyos principales rasgos serían: tiempo relativamente alto de residencia en el acuífero; recorridos largos en el acuífero, desde la recarga hasta el alumbramiento, con una componente vertical importante; buena protección natural frente a la contaminación.

En virtud de ello se aconseja excluir ciertos tipos de acuíferos como fuente de aguas minerales, tales como los de pequeña extensión, los de escaso desarrollo vertical, los libres con nivel próximo a superficie o, en general, los muy vulnerables frente a la contaminación y de difícil protección (Baeza, J. y Fernández, J.A., 2000).

Dentro de las aguas minerales, las aguas de bebida envasadas son un producto complejo, sometido a un sinfín de condiciones y exigencias en su proceso de envasado y comercialización hasta llegar a los consumidores pues además de un producto alimentario constituyen también un recurso minero. Su definición y las especificaciones que deben cumplir aparecen en el R.D. 1798/2010 (Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre).

I.3.2. Parámetros físico-químicos generales

Las propiedades fisicoquímicas de las aguas minerales tienen que cumplir una serie de requisitos para que se adquiriera la denominación de agua mineral natural. Estos parámetros son los siguientes.

La temperatura en las aguas subterráneas es aproximadamente la temperatura media anual más el gradiente geotérmico regional (normalmente la

temperatura del subsuelo aumenta 3 °C cada 100 m de profundidad). Se dan excepciones.

La temperatura del agua subterránea, en un punto y momento determinado, representa un estado de equilibrio entre los "aportes" y las "extracciones" caloríficas en ese punto. A efectos prácticos, puede considerarse que en los acuíferos existe una "zona neutra", de temperatura constante, por encima de la cual la influencia térmica más significativa es la de las variaciones diarias o estacionales de la temperatura ambiente. Por debajo de esta zona el factor preponderante es el "gradiente geotérmico" o variación de la temperatura con la profundidad que, en áreas continentales, se considera normal cuando es de 3°C/100 m. La distribución espacial de temperaturas en un acuífero depende de la conductividad térmica e hidráulica del medio, de la relación longitud/profundidad de la cuenca, configuración del nivel freático, distribución de la temperatura ambiente respecto a las zonas de recarga y descarga, etc.

En cualquier caso, la temperatura de las aguas subterráneas es muy poco variable. Sin embargo, éste es un parámetro importante en lo que se refiere al control del quimismo de las aguas, en particular cuando entre áreas diferentes del acuífero existen notables diferencias de temperatura que pueden influir en la solubilidad de determinadas sustancias, p.e. CaCO_3 .

El pH del agua natural se ve influenciado por la presencia de sustancias ionizadas, como les ocurre a las aguas minerales. El pH se ve igualmente influenciado por los gases procedentes de la atmósfera o de reacciones químicas o biológicas (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2S , etc.), por las sales de ácido fuerte y base fuerte (sulfatos, cloruros y nitratos de sodio, potasio, calcio y magnesio) y por las sales de ácido débil y base fuerte (carbonatos, bicarbonatos, ácido carbónico, ácidos húmicos, nitritos, derivados del ácido sulfhídrico, sulfuros, piritas, derivados del ácido fosfórico, etc.). En las aguas naturales el pH oscila entre 5,5 y 8,5 y en aguas subterráneas entre 6,5 y 8,5. En el agua de mar está en 8 aproximadamente. El pH aumenta con el aumento de temperatura hasta en un 8% por lo que debe referirse a la temperatura de medida in situ. Por regla general el pH de las aguas naturales se mantiene entre 6,5 y 8, aunque excepcionalmente puede variar entre 3 y 11. El pH juega un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas

subterráneas naturales (equilibrio carbonatado, procesos redox. etc.). Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra.

El potencial redox (E_{redox}) de un agua natural nos mide el estado de óxido-reducción de dicho medio, teniendo lugar una transferencia de electrones desde el reductor (donador de electrones) al oxidante (aceptor de los electrones). En el agua natural, el oxidante suele ser el O_2 disuelto, el $SO_4^{=}$ o el NO_3^- , mientras que el reductor es la materia orgánica o la pirita. Si el agua está libre de materia orgánica, el potencial es elevado, teniendo el agua mucho O_2 , sin embargo si tiene mucha materia orgánica, consume los oxidantes del agua, en primer lugar el O_2 disuelto y, a continuación, los aniones oxidantes.

Ahora bien, para medir el estado de óxido-reducción de un medio nos tenemos que basar en el sistema: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. Este sistema redox está en equilibrio con los restantes del medio, y constituye un índice del potencial. Este sistema se puede expresar por la concentración de H_2 y de los iones H^+ mediante un parámetro que se denomina rH ($rH = -\log [H_2]$) que expresa de manera cómoda el nivel redox. Se puede expresar este rH en función del potencial redox a través de la ecuación de Nernst: $rH = (Eh/0,029) + 2 pH$.

Para el agua nos basamos en la ecuación: $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$, que a través de su constante de equilibrio nos lleva a: $2 rH + rO_2 = 83$, y si H_2 y O_2 son equimolares, $rH = rO_2 \rightarrow 3 rH = 83 \rightarrow rH = 27,6$. Es decir, el rH oscilará entre 0 y 41, estando su neutralidad en 27,7, de manera que si $rH > 27,7$, potencial de oxidación elevado, acción oxidante por abundancia de O_2 , mientras que si $rH < 27,7$, significa soluciones reductoras, aguas con abundancia de H_2 .

La conductividad eléctrica (CE) es la facilidad del agua mineral para conducir la corriente eléctrica. Para tener una idea aproximada de la cantidad de iones disueltos en el agua, se mide la conductividad en milisiemens por metro (mS/m) o microsiemens por centímetro ($\mu S/cm$). Esta conductividad eléctrica (CE) se mide entre dos placas de metal, y es un simple, pero muy barato, método de medición informativo. El agua destilada y el agua tratada por ósmosis inversa tienen extremadamente baja conductividad, mientras que la conductividad del agua de la piedra arenisca es superior y la del agua de la piedra caliza (agua dura) aún mayor.

Por lo tanto, la variación de la contribución de los minerales del agua es grande. Un estudio sueco sobre aguas de manantial, AMN envasadas, y aguas potables mostraron que la contribución a la ingesta diaria de minerales del agua varió de cero a más del 100%. La conductividad es sólo ligeramente dependiente de la temperatura, y uno debe tratar de mantener esto a 20-22 °C (Nihlgård, B., 2008) o utilizar un medidor de conductividad con compensación de temperatura. La conductividad nos informa sobre el contenido relativo del total de sólidos disueltos (TSD), pero no proporciona ninguna información sobre la concentración de cualquier elemento individual y la composición de los sólidos disueltos totales (TSD). Su importancia radica en su medida fácil y en que nos indica aproximadamente la salinidad del agua: $TSD = CE (\mu S/cm) \times 0,75$. La variación de temperatura modifica notablemente la conductividad. Para disoluciones diluidas se estima que el aumento de temperatura en 1°C se traduce en un aumento de alrededor del 2% en la conductividad. Los valores de conductividad de las aguas subterráneas naturales varían considerablemente. Valores normales en aguas dulces oscilan entre 100 y 2000 $\mu S/cm$; en Salmueras pueden alcanzarse valores de 100.000 $\mu S/cm$.

Rangos comunes de diferentes valores de $\mu S/cm$ en las aguas naturales, así como valores de pH, se presentan en la Tabla I.3. Es obvio que el agua de lluvia en zonas limpias es prácticamente agua destilada, con una conductividad normalmente cerca de 1,0 $\mu S/cm$, y el pH se ha estabilizado en sí mismo en equilibrio con el dióxido de carbono del aire para formar una cierta cantidad de ácido carbónico, lo que disminuye el pH a aproximadamente 5,6. Dependiendo de si los minerales básicos o materia orgánica natural (ácidos húmicos) se añaden al agua que pasa a través del suelo, el pH puede aumentar o disminuir (Nihlgård, B., 2009)

Tabla I.3. Rangos comunes de valores diferentes de $\mu S/cm$ y valores de pH en las aguas naturales

TIPO SOLUCIÓN ACUOSA	RANGO de CE ($\mu S/cm$)	RANGO pH
Agua Destilada	< 1	5,6 - 6
Agua de lluvia en Áreas Limpias	< 1 - 5	5,6 - 7
Agua de lluvia en Zonas Industriales	10 - 30	4 - 9
Agua Arroyo de Montaña, piedra arenisca	5 - 15	5,6 - 6

TIPO SOLUCIÓN ACUOSA	RANGO de CE ($\mu\text{S/cm}$)	RANGO pH
Agua Arroyo de Montaña, piedra caliza	20 - 200	6,5 - 8,5
Agua Oligotrófica (pobre en minerales)	30 - 100	5,5 - 8
Agua Mesotrófica	100 - 250	6 - 8
Agua Eutrófica (rica en minerales)	250 - 600	7 - 9
Agua de Mar (salinidad 3 - 3,5%)	40.000 – 50.000	8 - 8,2
TIPO SOLUCIÓN ACUOSA	RANGO de CE ($\mu\text{S/cm}$)	RANGO pH
OI Tratada	1 - 10	6 - 8

Se denomina "Residuo Seco" (RS) a las sustancias que permanecen después de la evaporación de un volumen determinado de agua, generalmente un litro, una vez eliminadas las que hubieran estado en suspensión.

El total de sólidos disueltos (TSD) mide el peso de todas las sustancias disueltas en el agua, sean o no volátiles. Aunque residuo seco y total de sólidos disueltos suelen tomarse como sinónimos, no son exactamente equivalentes debido a los procesos de deshidratación, pérdida de CO_2 etc. que se producen al calentar el agua, hasta 110°C por lo general, para determinar el residuo seco. El residuo seco no equivale a la suma de las sales disueltas, pues parte del anión HCO_3^- , al calentar, se evapora como CO_2 . Pero aproximadamente se cumple que: sales disueltas $\approx \text{R.S.} + 1/2 [\text{HCO}_3^-]$

La expresión de la concentración en masa de solutos puede calcularse a partir de medidas de pH y conductividad (Kramer, M., et al., 1996). A continuación se describe el método de cálculo llevado a cabo para la determinación de los sólidos disueltos, a partir de las medidas experimentales de estos dos parámetros físico-químicos.

Para cualquier solución acuosa, la conductividad eléctrica total σ viene dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = [\text{H}^+] \Lambda_{eq_{\text{H}^+}} + \sum_i [\text{Ion}]_{eq_i} \Lambda_{eq_i}$$

donde $[\text{H}^+]$ es la concentración de protones, $\Lambda_{eq_{\text{H}^+}}$ es la conductividad equivalente de los protones, $[\text{Ion}]_{eq_i}$ es la concentración equivalente del ión i, y Λ_{eq_i} es la conductividad equivalente del ión i.

Usando $[Ion]_{eq_i} = [Ion]_{masa_i} / M_{eq_i}$, donde $[Ion]_{masa_i}$ es la concentración másica del ión i, y M_{eq_i} es el peso equivalente, se obtiene:

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}} + \sum_i [Ion]_{masa_i} \left(\frac{\Lambda_{eq}}{M_{eq}} \right)_i$$

Introduciendo $\bar{\Lambda}_{masa} = \sum_i w_{masa_i} \left(\frac{\Lambda_{eq}}{M_{eq}} \right)_i$ como la concentración ponderada en

masa de la conductividad de todos los iones (excepto los H^+), y $[Ion]_{masa} = \sum_i [Ion]_{masa_i}$ como la concentración másica de solutos de todos los iones, llegamos a la siguiente ecuación:

$$[Ion]_{masa} = (\sigma - [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}}) / \bar{\Lambda}_{masa}$$

De este modo, únicamente es necesario conocer los valores de pH y conductividad de la muestra, ya que $\Lambda_{eq_{H^+}}$ es conocido y $\bar{\Lambda}_{masa}$ está calculado para una serie de lugares con diferentes características.

Las aguas naturales no se pueden considerar soluciones infinitamente diluidas ni de fuerza iónica nula; la fuerza iónica depende de la concentración y de la valencia de los iones, y se ha comprobado que la fuerza iónica varía de $0,1 \times 10^{-3}$, para las aguas de baja mineralización, a 60×10^{-3} , para las aguas muy mineralizadas.

La alcalinidad de un agua determina su capacidad para neutralizar ácidos. Esta capacidad debe definirse, pues, para ciertos rangos de pH. Así la alcalinidad TAC (alcalinidad total) mide la capacidad de neutralización hasta pH = 4,5 y la alcalinidad TA (parcial) hasta pH = 8,3. En la mayoría de las aguas naturales la alcalinidad está producida prácticamente por los iones carbonato y bicarbonato aunque, en ocasiones, otros ácidos débiles como el silícico, fosfórico, bórico y ácidos orgánicos pueden contribuir de forma notable al desarrollo de esta propiedad. El valor de TAC está comprendido por lo común entre 100 y 300 mg/L de $CaCO_3$ mientras el de TA suele oscilar entre 0 y 10 mg/L de $CaCO_3$.

Otros parámetros físico-químicos generales son el color, olor, sabor, turbidez, materia en suspensión, etc., que en las AMNs no es corriente medirlas.

I.3.3. Características químicas

Las propiedades químicas del agua se modifican considerablemente por la incorporación de elementos mineralizantes. La etapa de infiltración a través del suelo es muy importante para la composición química de un agua subterránea. Con posterioridad, el agua puede evolucionar en su composición en base a una serie de factores que se consideran en este apartado.

Las personas que recibirían el mayor beneficio de la presencia de minerales en agua potable son los que tienen ingestas marginales de sus fuentes de alimento. El Ca, Mg, Se, Mo, Cr, F, I, Zn, Na, K, Cd, Si y otros minerales pueden estar presentes en el agua potable, ya que están presentes en los suelos y el lecho rocoso (Rosborg, I., 2005).

En cuanto a su composición, más del 99% de las sales disueltas en un agua mineral no contaminada son componentes mayoritarios, como los iones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SiO_2 , CO_2 , O_2 , los cuales, en las aguas subterráneas, se encuentran siempre en concentraciones mayores a 1 mg/l. El nitrato, generalmente, se encuentra en este rango, pero siempre se debe a contaminación procedente de la agricultura. Los componentes minoritarios, en aguas subterráneas, se encuentran en concentraciones entre 1 y 0,1 mg/l, siendo los más frecuentes F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Sr, Fe, I, B, Ba, Mn, Co, Cu, Zn. El resto corresponde a los componentes traza, oligoelementos, que suelen estar en concentraciones inferiores a 0,1 mg/l. Son metales pesados, como Sb, Cd, Pb, Hg, Si, Ni, Cr, Li, Mo y Se.

I.3.3.1. Componentes mayoritarios

El sodio constituye el 2,36% de la corteza terrestre y abunda en rocas constituidas por silicatos complejos, que al desintegrarse pasan a formar compuestos solubles en agua pues casi todos son solubles, salvo ciertas sales de uranio y sodio. Figura tanto en las aguas fuertemente mineralizadas, cloruradas y sulfatadas, como en las profundas hipergeotermias de débil mineralización. El sodio es liberado por la meteorización de silicatos tipo albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la disolución de

rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos en que se presenta fundamentalmente como NaCl.

Una fuente importante de Na^+ la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras, tanto por fenómenos de intrusión en acuíferos costeros como por infiltración del agua de lluvia a la que se incorpora desde el mar.

Las sales de Na^+ son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación como ocurre en el caso del Ca^{2+} . Sin embargo, el Na^+ puede ser adsorbido en arcillas de elevada capacidad de cambio catiónico y puede ser intercambiado por Ca^{2+} provocando una disminución de la dureza de las aguas (ablandamiento natural).

La presencia de sodio en cantidades elevadas es muy perjudicial para la agricultura ya que tiende a impermeabilizar los suelos, especialmente en zonas de drenaje deficiente: la presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} atenúa este efecto.

La concentración de Na^+ en aguas naturales es muy variable, pudiendo alcanzar hasta 120.000 mg/L en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa 100 ó 150 mg/L en aguas dulces normales.

El potasio está muy distribuido en la corteza terrestre, en un 2,4%, y el contenido en aguas naturales oscila de 1/5 a 1/20 del de sodio y llega a ser de 1/40 en el agua de mar, ya que el suelo absorbe más fuertemente las combinaciones potásicas, haciéndose asimilables como alimento para los vegetales. Con frecuencia las aguas más ricas en K son de origen profundo.

Procede de la meteorización de feldespatos y ocasionalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas, en particular de sales tipo silvina (KCl) o carnalita ($\text{KCl Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

El potasio tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico: por ello su concentración en aguas subterráneas naturales es generalmente mucho menor que la del Na^+ a pesar de que su contenido en las rocas es por lo común ligeramente inferior a la del Na^+ .

En aguas subterráneas el contenido K^+ no suele sobrepasar 10 mg/l. aunque en casos excepcionales pueden alcanzarse 100,000 mg/l. (salmueras). Cantidades

de K^+ por encima de 10 mg/l. pueden, en ocasiones, ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

El calcio constituye el 3,5% de la corteza terrestre, formando parte de gran número de rocas y minerales y de muchas aguas, normalmente frías, a consecuencia de la acción de los agentes atmosféricos sobre las rocas. El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. En rocas ígneas aparece como constituyente esencial de los silicatos, especialmente en el grupo de las plagioclasas. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de carbonato: $CaCO_3$ (calcita y aragonito), $CaMg(CO_3)_2$ (dolomita) o de sulfato: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso) o $CaSO_4$ (anhidrita).

Los controles de la concentración de Ca^{2+} en el agua subterránea pueden resumirse en tres: equilibrio carbónico, aporte de H^+ (función del aporte de CO_2) e intercambio iónico. Los dos primeros, íntimamente relacionados entre sí, limitan la concentración de Ca^{2+} a la correspondiente a las condiciones de equilibrio en función de P_{CO_2} , pH, HCO_3^- , $CO_3^{=}$. El intercambio iónico entre el Ca^{2+} y otros cationes (Na^+ fundamentalmente), retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua, se potencia notablemente en terrenos arcillosos de baja permeabilidad.

La concentración de Ca^{2+} varía ampliamente en las aguas subterráneas. Concentraciones entre 10 y 250 mg/L son frecuentes en aguas dulces mientras que en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600 mg/L y en salmueras de $CaCl_2$ hasta 50.000 mg/L.

El magnesio, 2,2% de la corteza, no se presenta libre por su gran reactividad, sino combinado formando minerales y rocas y es componente habitual en las aguas, sobre todo de las procedentes de terrenos terciarios. En España son muchas las aguas con elevado contenido magnésico. El magnesio, menos abundante que el Ca^{2+} en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de Silicatos ferromagnesianos, así como de agua marina.

La solubilidad de la magnesita ($MgCO_3$) en las aguas subterráneas naturales es mayor que la de la calcita ($CaCO_3$) por lo que, en condiciones normales, el

MgCO_3 no precipita directamente de la disolución de modo que, para un período dilatado de tiempo puede producirse cierto grado de sobresaturación respecto a los diferentes carbonatos magnésicos.

Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de Mg^{2+} en aguas subterráneas. En ellas el Mg^{2+} es retenido con preferencia al Ca^{2+} en suelos y rocas.

En aguas dulces naturales el contenido en ión Mg^{2+} no suele sobrepasar 40 mg/L. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a veces 100 mg/L y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1000 mg/L.

La dureza corresponde a la suma de las concentraciones de cationes metálicos, a excepción de alcalinos y en la mayoría de los casos se debe únicamente a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Por razones históricas, se mide como concentración de CaCO_3 en mg/L. El cálculo de dicha dureza se realiza midiendo los meq/l de Ca^{2+} y de Mg^{2+} que posee el agua, pasando dichos meq/L a meq/L de CaCO_3 y calculando los mg/L de estos.

En aguas se puede determinar: dureza total (T_H) como suma de concentraciones de Ca y Mg; dureza magnésica, dureza cálcica, dureza carbonatada (T_{ac}) suma de las alcalinidades carbonatada y bicarbonatada, dureza permanente (P) igual a ($T_H - T_{ac}$) que es la que persiste después de la ebullición, y dureza temporal igual a ($T_H - P$) diferencia entre la dureza total y la permanente.

La dureza de las aguas subterráneas naturales varía generalmente entre 10 y 300 mg/L de CaCO_3 pudiendo llegar a 2000 o más. Las aguas duras son, por lo general, incrustantes en tanto que las blandas suelen ser agresivas.

El silicio está prácticamente en casi todas las aguas minerales naturales en forma de SiO_2 libre coloidal, mientras que los silicatos aparecen en las aguas como consecuencia de la lixiviación de las rocas, facilitada por la presencia de carbónico y pH ácido. Ciertas aguas de origen profundo pueden contener también cantidades considerables de sílice.

El origen fundamental de la sílice en el agua subterránea debe buscarse en los procesos de hidrólisis de feldespatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa, por su baja solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura, no son fuentes significativas del SiO_2 del agua subterránea.

Aunque la sílice disuelta suele representarse como SiO_2 , en la mayoría de las aguas naturales aparece como H_4SiO_4 monomérico que no comienza a disociarse hasta valores de pH superiores a 9, siendo su solubilidad prácticamente independiente del pH hasta dicho valor.

Por lo general la concentración de SiO_2 en aguas subterráneas sobrepasa 3-8 mg/L (solubilidad del cuarzo a 25°C) pero en ocasiones puede aproximarse a 100 mg/L. El valor medio, sin embargo, oscila entre 17 y 25 mg/L, valor en concordancia con los comúnmente encontrados en aguas subterráneas españolas.

La determinación del oxígeno disuelto es práctica cada vez más frecuente en los análisis químicos de agua. Su importancia deriva del hecho de su capacidad de oxidación de diferentes tipos de constituyentes que se encuentran en forma reducida y de modificar, en consecuencia, la solubilidad de los mismos.

En último término la fuente de oxígeno disuelto en aguas en contacto con el aire es la atmósfera. Una fuente indirecta es también el proceso de fotosíntesis.

El contenido en oxígeno disuelto sirve como indicador de las condiciones bioquímicas del agua en un lugar y momento determinado. Más adelante se comentan algunas propiedades del agua en relación con el oxígeno disuelto. Aunque la convicción generalizada era que el oxígeno disuelto se consumía en procesos de oxidación de materia orgánica en la parte superior de la zona no saturada, existen evidencias, aún no completamente explicadas, de que el contenido en oxígeno disuelto en aguas subterráneas profundas puede ser notable.

La concentración de O_2 normal en aguas subterráneas puede llegar incluso a valores de saturación, variables en función de la presión y la temperatura (13,3 mg/L a 10°C, 7,6 mg/l. a 30°C). Sin embargo las aguas anóxicas son frecuentes.

Si se exceptúan las evaporitas y rocas de origen marino, las rocas por lo común presentan escasa proporción de cloruros. Sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus sales, estos pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas.

El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ion Cl^- , especialmente en zonas próximas a la costa. La concentración de Cl^- en el agua de lluvia disminuye rápidamente tierra adentro. El ión Cl^- no forma sales de baja solubilidad, no se oxida

ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal.

La concentración de Cl^- en aguas subterráneas es muy variable, desde menos de 10 mg/L a más de 2.000 ó 3.000 mg/L. En salmueras naturales, próximas a la saturación de NaCl, puede llegar a casi 200.000 mg/L (Hem, 1971). El agua de mar contiene alrededor de 20.000 mg/L de Cl^- . El rango de concentración usual en las aguas naturales subterráneas españolas se mantiene por debajo de los 100 mg/L, encontrándose los valores más frecuentes entre 20 y 60 mg/L.

Los cloruros se encuentran repartidos constituyendo el 0,19% de la corteza terrestre incluida el agua de mar. Se encuentran en todas las aguas, siendo las más ricas en ellos las procedentes de terrenos sedimentarios y especialmente de los terrenos terciarios, aunque también las aguas profundas suelen presentar cloruros, pero siempre en menor proporción (Armijo, M y San Martín, J., 1994).

Anhídrido carbónico (CO_2), Bicarbonatos (HCO_3^-) y Carbonatos ($\text{CO}_3^{=}$):

El anhídrido carbónico disuelto en agua y los diversos compuestos que forma en ella juegan un papel importantísimo en la química del agua. El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial (P_{CO_2}). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico (H_2CO_3) que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato.

El CO_2 disuelto en agua procede fundamentalmente de la zona edáfica (respiración de organismos y descomposición de la materia orgánica) en la que alcanza presiones parciales del orden de 10^{-1} a 10^{-3} bar (0,0003 bar en la atmósfera exterior).

La disolución de calizas y dolomías potenciada por el aporte de CO_2 y/o ácidos orgánicos o inorgánicos es otra de las fuentes principales de carbonatos y bicarbonatos. Aunque con velocidades de incorporación al agua mucho menores, la hidrólisis de silicatos es otro de los mecanismos que da lugar a la formación de estos iones.

En aguas con pH inferior a 8,3 -la mayoría de las aguas subterráneas naturales- la especie carbonatada dominante es el ión bicarbonato. En estas aguas la concentración de HCO_3^- suele variar entre 50 y 400 mg/l aunque puede alcanzar

valores de hasta 800 mg/l. Concentraciones de hasta 1000 mg/L de HCO_3^- pueden encontrarse en aguas pobres en Ca^{2+} y Mg^{2+} o en las que se producen fenómenos de liberación de CO_2 (p.e. reducción de sulfatos) en el acuífero.

El azufre, con estado de oxidación -2, puede formar los iones sulfuros (S^{2-}) y sulfhidrato (HS^-); de ellos, éste es fácilmente soluble en agua, mientras que los S^{2-} , los de alcalinos se disuelven bien, sufriendo fuerte hidrólisis. Cuando el azufre actúa con valencia +6, da lugar al ión SO_4^{2-} , cuya presencia en aguas naturales es frecuente y, a veces, abundante, toda vez que los sulfatos están muy distribuidos en la naturaleza y el agua puede incorporarlos al contactar con rocas y minerales que los contienen o bien por la oxidación de sulfuros y otros compuestos reducidos del S. Estos SO_4^{2-} son muy estables y resistentes a reducción.

El ión sulfato procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas ígneas y sedimentarias, de la descomposición de sustancias orgánicas. etc. Sin embargo, la disolución de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4) y otros tipos de sulfatos dispersos en el terreno, representa frecuentemente el aporte cuantitativamente más significativo de este ión a las aguas subterráneas.

El comportamiento del ión SO_4^{2-} puede desviarse significativamente del teórico predecible en base a los principios de su disolución, por su tendencia a formar iones complejos con Na^+ y Ca^{2+} y a incorporarse a procesos biológicos.

El ión sulfato está sometido a procesos de reducción especialmente en presencia de bacterias y de materia orgánica. En ambientes reductores, a pH menor que 7, la forma reducida estable es el H_2S mientras que en soluciones alcalinas predomina el ión HS^- .

La mayoría de las aguas subterráneas sulfurosas presentan contenidos apreciables de HS^- ó H_2S que, incluso a concentración muy baja, confieren al agua el típico olor a huevos podridos. En aguas dulces la concentración normal de SO_4^{2-} puede variar entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas, asociado al Ca^{2+} , puede llegar a 5.000 mg/l; asociado con Mg^{2+} y Na^+ , en salmueras, puede alcanzar hasta 200.000 mg/l.

Los derivados nitrogenados son nitratos y nitritos, de enorme significación en las aguas potables, pero prácticamente nula en aguas minerales naturales y

mineromedicinales, en que tales componentes son excepcionales y, si aparecen, son signo de contaminación.

Los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales están íntimamente relacionados con el ciclo del nitrógeno. La mayor parte del nitrógeno aparece en forma gaseosa en la atmósfera (78% en volumen); en forma oxidada constituye una relativamente importante fracción en los suelos y sustancias orgánicas (tejidos de animales o vegetales que lo extraen de la atmósfera para su metabolismo). En las rocas, sin embargo, sólo se presenta como elemento minoritario.

El nitrógeno puede aparecer en forma de NH_3 , NH_4^+ y, por oxidación, estas formas reducidas pueden transformarse en N_2 (gas) y, finalmente, en NO_3^- que es la forma más usual y estable en que el nitrógeno se presenta en las aguas subterráneas. Los procesos de oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua están influenciados por fenómenos biológicos y, en consecuencia, los productos finales dependerán del número y tipo de organismos que intervengan en ellos.

Generalmente el NH_4^+ , o el amoníaco libre NH_3 , aparecen sólo como trazas en aguas subterráneas naturales, aumentando su concentración cuando el medio es fuertemente reductor. Este compuesto es el producto final de la reducción de sustancias orgánicas o inorgánicas nitrogenadas que naturalmente se incorporan al agua subterránea.

Dado que la presencia de amonio favorece la multiplicación microbiana su detección en cantidad significativa en el agua se considera como indicación de contaminación reciente probable.

El ión nitrito (NO_2^-) puede estar presente en las aguas bien como consecuencia de la oxidación del NH_3 o como resultado de la reducción, microbiana o no, de los nitratos. Su presencia en el agua ha de considerarse como un indicio fundado de una posible contaminación reciente (dada su inestabilidad) y, tal vez, de la impotabilidad del agua debida a la toxicidad de este ión, consecuencia de su acción metahemoglobizante o hipotensiva.

No obstante, la sola presencia de NO_2^- y NH_4^+ en el agua subterránea no debe ser considerada como resultado de una contaminación sin analizar las posibles

causas de su presencia dado que en un acuífero las condiciones de oxidación no son siempre favorables y estos iones, incorporados de manera natural al acuífero, pueden mantenerse durante cierto tiempo en equilibrio con su forma oxidada, el NO_3^-

Los nitratos pueden estar presentes en las aguas subterráneas bien como resultado de la disolución de rocas que los contengan, lo que ocurre raramente, bien por la oxidación bacteriana de materia orgánica. Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg/L.

El origen de los nitratos en las aguas subterráneas no siempre es claro. Son relativamente estables pero pueden ser fijados por el terreno o ser reducidos a N_2 o NH_4^+ en ambientes reductores. A menudo son indicadores de contaminación alcanzando entonces elevadas concentraciones y presentando, por regla general, una estratificación clara con predominio de las concentraciones más elevadas en la parte superior de los acuíferos libres.

El tipo de contaminación a que es debida su presencia en el agua subterránea está relacionado con las actividades urbanas, industriales y ganaderas y muy frecuentemente, con carácter no puntual, con las prácticas de abonados intensivos inadecuados con compuestos nitrogenados (NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 . etc.).

Puesto que las plantas sólo pueden aprovechar el nitrógeno en forma de nitratos, el tipo de fertilizante aplicado condiciona la proporción de nitrógeno utilizable por las mismas y, en consecuencia, la cantidad no aprovechada por ellas que se infiltra hacia el acuífero. La concentración de nitrato en el agua de infiltración depende, pues, del tipo de fertilizante y, además, de la frecuencia, cantidad y modo de aplicación así como del nitrógeno orgánico o inorgánico ya existente en el suelo, así como de su permeabilidad, grado de humedad, etc.

El problema de la contaminación por nitratos es de magnitud creciente en España y está alcanzando niveles de intensidad y extensión tales que se hace imprescindible la puesta en práctica de medidas efectivas que palién la situación y la reduzcan a límites razonables compatibles con el desarrollo agrícola del país.

I.3.3.2. Componentes minoritarios y trazas

Algunos de estos desarrollan funciones importantes en el organismo a pesar de su escasa concentración, llegando a ser algunos imprescindibles para la salud del ser humano, especialmente en las fases del crecimiento y de edad avanzada: son los oligoelementos esenciales. Otros no son esenciales, pero facilitan las funciones orgánicas. Existen otros que son meramente sustancias acompañantes y por último, otros que tienen especial interés toxicológico.

En relación con los cationes, el litio está muy repartido, aunque en pequeñas cantidades en diversas clases de rocas, arcillas y aguas minerales, como la Toja, Mondáriz, Castromonte, Vilajuiga.

El boro (B), a pesar de ser un constituyente minoritario en la mayoría de las aguas, es esencial en pequeñas cantidades para el crecimiento de las plantas. En concentraciones excesivas es perjudicial tanto en los suelos como en las aguas de riego pudiendo ser tóxico para ciertas plantas en concentraciones relativamente bajas. Procede de la alteración de rocas ígneas, gases volcánicos, agua marina -que contiene 4.6 mg/L de este elemento y desde la que puede vaporizarse- terrenos evaporíticos y de detergentes.

El fósforo (P) en las aguas naturales parece encontrarse en forma de ortofosfato (PO_4^{3-}). Al igual que el nitrato, es un nutriente esencial para las plantas pero se encuentra en concentraciones mucho menores que este, probablemente por su acusada tendencia a formar iones complejos y compuestos de baja solubilidad con un extenso número de metales y por ser adsorbido por sedimentos hidrolizados, especialmente minerales de la arcilla, en el suelo. Las principales fuentes de fosfatos se asocian a la explotación de rocas ígneas o sedimentarias marinas que contienen este elemento, a la industria de manufacturación de fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) o ganadero, etc.

En cuanto a los iones de transición, cuyas concentraciones en el agua natural son sensiblemente menores a los de los elementos alcalinos y alcalino-térreos –se les denomina por ello elementos traza- citamos el hierro, que es de los metales más abundantes de la corteza terrestre y constituye el 4,7% de ella. Se presenta en estado nativo solo en meteoritos, y con frecuencia en minerales oxigenados y

sulfurados. Las disoluciones acuosas de Fe^{2+} son prácticamente incoloras si son diluidas y verdes si son concentradas; expuestas al aire se oxidan dando sales férricas de color pardo y prácticamente insolubles en agua. Las soluciones acuosas de Fe^{3+} suelen ser rojas o amarillas, bastante ácidas, debidas a la ionización extensa del ión hexaacuoférrico $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, según la ecuación: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$. Las aguas con Fe se denominan ferruginosas si contienen más de 1 mg/l según R.D. 1798/2010.

El hierro (Fe) es un elemento esencial para el metabolismo de animales y plantas. En aguas subterráneas suele encontrarse en forma de Fe-aunque puede presentarse como Fe^{3+} , FeOH^{2+} , FeOH^+ en función del pH, contenido en oxígeno y dependiendo a menudo del contenido del agua en otros elementos (carbonatos. bicarbonatos. sulfatos, etc.).

La concentración de este elemento en el agua está controlada por procesos de equilibrio químico como oxidación-reducción, precipitación y disolución de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, formación de complejos especialmente con materia orgánica y también por la actividad metabólica de animales y plantas.

Valores de concentración de hierro entre 1 y 10 mg/L pueden ser comunes aunque aguas con pH entre 6 y 8 pueden presentar concentraciones de hasta 50 mg/L cuando los bicarbonatos se encuentran por debajo de 61 mg/L. Lo más normal es que se encuentre en concentraciones inferiores a 0.1 mg/L.

El manganeso (Mn) suele acompañar al hierro en las aguas naturales, aunque su proporción sea pequeña. Es soluble en forma reducida y casi insoluble en forma oxidada. Es más estable que el Fe precisándose para su precipitación elevar mucho el pH o recurrir a fuertes oxidantes. En España figura el Mn en la composición de muchos manantiales, como los de Hervideros de Fuensanta, Incio, Lugo, Lanjarón, etc. aunque el contenido no suele pasar de fracciones de mg.

El manganeso (Mn) es esencial para el metabolismo de las plantas. Aunque suele pensarse que su comportamiento es similar al del hierro, existen notables diferencias. Se puede encontrar en forma de Mn^{2+} o en forma de complejo (MnHCO_3^+). Por regla general se encuentra en concentraciones inferiores a las del hierro. En cantidades apreciables produce sabor desagradable en el agua lo que

evita a menudo su ingestión en grandes dosis, que podría afectar al sistema nervioso central.

Existen también un gran número de cationes llamados oligoelementos, tales como Al, Ag, Pb, Bi, Zn, Cd, Ga, Ti, V, etc., que son capaces de ejercer acciones directas e indirectas en el organismo, integrarse en grandes complejos, intervenir catalíticamente, etc.

En cuanto a los aniones, los fluoruros se encuentran muy distribuidos en las rocas que componen la parte sólida de la Tierra y en el agua de mar (2 mg/l). Es muy estable y se oxida difícilmente; se encuentra en cantidades relativamente elevadas en las aguas eruptivas profundas. El ión fluoruro (F^-) parece estar relacionado con la alteración de rocas plutónicas. Su concentración raramente sobrepasa 2 mg/L. El flúor es esencial para la estructura ósea y dental de los animales superiores y el hombre. En contenidos superiores a 1 mg/L puede ser nocivo mientras que si no está presente o su concentración es ínfima pueden producirse caries.

El ión bromuro (Br^-) se comporta de modo similar al Cl^- pero es mucho menos abundante. En agua de mar está en concentraciones de 65 mg/l. La relación Cl^-/Br^- es generalmente mucho mayor en aguas continentales que en el agua del mar.

El ión yoduro (I^-) aunque no suele aparecer más que como elemento traza, es esencial para la nutrición humana. Su circulación parece estar notablemente influenciada por procesos bioquímicos. En agua del mar su concentración es de 0.06 mg/L.

I.3.4. Gases disueltos

Como se indicó antes, los gases también pueden solubilizarse en aguas naturales, tales como H_2 , O_2 , N_2 , gases nobles, CO_2 , hidrógeno sulfurado, radón, etc. El oxígeno es siempre de origen aéreo. El dióxido de carbono en el aire alcanza solamente un valor medio de 0,035% en volumen pero dado el gran volumen espacial de la atmósfera, supera al que hay en los reinos vegetal y animal. Lo mismo ocurre con el existente en las aguas, ya que solo el agua de mar, que contiene una media de 0,005% en peso, proporciona una cantidad total de carbono

de $2,7 \times 10^{16}$ Kg, es decir, unas 100 veces más que el almacenado por los reinos naturales anteriormente citados. El CO_2 se encuentra en muchas aguas minerales naturales, llegando a caracterizar un grupo llamado carbogaseadas, y en ciertos parajes cercanos a manifestaciones volcánicas. La disolución acuosa de CO_2 presenta las propiedades de un ácido débil, aunque el H_2CO_3 no se ha aislado como tal. Es un óxido dibásico que forma dos series de sales: los carbonatos y los bicarbonatos.

El sulfuro de hidrógeno se encuentra en los manantiales de aguas sulfuradas y en los gases volcánicos. Es soluble en el agua, disolviéndose 1 g en 187 ml de agua a 10°C . Dicha solución tiene carácter ácido y el equilibrio se puede representar por medio de las ecuaciones:



Cuando se expone al aire una solución de H_2S el O_2 disuelto lo oxida, precipitándose azufre: $2 \text{S}^{=2-} + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Esta es la causa principal de la formación del azufre coloidal, que a veces se encuentra en las aguas mineromedicinales.

El radón es un gas producido como emanación gaseosa de la desintegración radiactiva del Ra. La incorporación de Rn a las aguas minerales es de considerable interés, por lo que se determina la radiactividad de las aguas mineromedicinales.

I.4. EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA

Después de alcanzar el agua una superficie freática, sale al exterior por un río, manantial o captación; pero podría transcurrir unos días o miles de años, y en un recorrido muy corto o de varios kilómetros. Esto va a influir en la evolución química del agua, pues va a depender de los minerales con los que entre en contacto y del tiempo del contacto, que a su vez depende de la velocidad del flujo subterráneo. Vamos a continuación algunos de los factores que pueden influir en esta evolución geoquímica del agua subterránea.

1) Tiempo de contacto

Como norma general, a mayor tiempo de permanencia en el terreno, mayor será la salinidad del agua, aunque esto es relativo: un agua que permanezca unas horas en contacto con cloruro de sodio será más salina que otra que esté muchos años en contacto con cuarzo. También se verán circunstancias en las que alguna de las sustancias disueltas en el agua no aumentan sino que disminuyen (Sánchez, F.J., 2004).

2) Características litológicas: solubilidad y abundancia

Son aspectos obvios: Por ejemplo, si atraviesa yesos, se obtendrán $\text{SO}_4^{=}$ y Ca^{2+} ; si encuentra niveles salinos con sales cloruradas adquirirá Cl^- , Na^+ y K^+ ; y si pasa por formaciones calizas adquiere HCO_3^- , que predomina sobre el $\text{CO}_3^{=}$ en aguas minerales. En estos casos se hablaría de aguas sulfatadas cálcicas, aguas cloruradas sódicas y aguas bicarbonatadas cálcicas.

Aunque las reacciones y procesos químicos que se desarrollan son muy variados, como norma general, se observa que las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas. Después predomina el sulfato, y las aguas más salinas son cloruradas. Esta evolución se denomina Secuencia de Chebotarev (Chebotarev, I. I. 1955):

-----recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero-----

Aniones predominantes: $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ y $\text{SO}_4^{=} \rightarrow \text{SO}_4^{=} \rightarrow \text{SO}_4^{=}$ y $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^-$

-----aumento de la salinidad -----

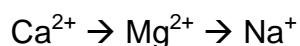
Esta secuencia se debe a dos causas: solubilidad y abundancia en el subsuelo de las distintas sales. El agua disuelve o altera los minerales que encuentra (si tiene tiempo suficiente para ello) hasta que se alcanza el tope marcado por la constante de equilibrio correspondiente. Ya no disolverá más ese mineral, continuará disolviendo otros minerales con una constante más elevada hasta que de nuevo se alcance el equilibrio. Y así sucesivamente.

La solubilidad de los carbonatos es mucho más baja que la de los sulfatos, que, a su vez, son menos solubles que los cloruros. Por tanto, primero se alcanza el

tope para los bicarbonatos, después (raramente) para los sulfatos, y, finalmente (casi nunca, pues la solubilidad es muy elevada) para los cloruros.

El segundo factor, la abundancia, se refiere a la diferente probabilidad que existe de que un agua encuentre minerales que le aporten bicarbonatos, sulfatos o cloruros. Si un agua estuviera en contacto simultáneamente desde su infiltración con minerales que le aportaran todos estos iones, no se produciría la secuencia de Chebotareb, sino que desde el primer momento, las aguas serían cloruradas, puesto que son las sales más solubles. Pero en la realidad, la disponibilidad de las distintas sales es así: siempre existe un aporte de bicarbonatos (el CO₂ del suelo, cuando no existan sales carbonatadas, normalmente calcita, también muy abundante). En segundo lugar, los yesos (sulfato cálcico) son relativamente frecuentes en series sedimentarias. Y, finalmente, las sales cloruradas son las menos abundantes.

En la composición catiónica, la secuencia análoga sería:



Pero no es tan clara, siendo mayor el número de excepciones. En una misma área pueden extraerse aguas de composiciones muy distintas aunque la litología sea homogénea.

3) Efecto salino (Sanchez, F.J., 2004)

En un agua poco salina, todos los iones presentes son activos, es decir, desempeñan un papel en una reacción química. Pero en un agua bastante salina, no todos los iones son activos porque sus cargas eléctricas impiden que todos ellos sean activos a los efectos indicados arriba y hay que tener en cuenta los coeficientes de actividad. Al aumentar la salinidad de un agua, esta disuelve mayor cantidad de una sustancia siempre que no existan iones comunes entre los contenidos previamente en el agua y los que está disolviendo ahora. Un ejemplo, un agua subterránea está circulando a través de yesos y ha tenido tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, ya no puede disolver más yeso. Supongamos que posteriormente atraviesa un nivel de cloruros para pasar de nuevo a yesos. Cuando esto suceda, de nuevo podrá disolver más yeso, debido a que la actividad de los iones ha cambiado, llegándose a hacer el producto de solubilidad del yeso menor al producto iónico, disolviéndose más yeso.

4) Efecto de ión común

Se produce con mucha frecuencia cuando un agua que ha alcanzado el equilibrio respecto a una sal, encuentra otra diferente con un ión en común con la anterior. Por ejemplo, un agua subterránea pasa de una formación caliza a una de yesos, cumpliendo primero el producto solubilidad de la caliza y haciéndose el producto de solubilidad del yeso menor de su producto iónico, disolviendo yeso, para después hacerse el producto iónico de la caliza menor al producto de solubilidad, por lo que precipita caliza. El ión común es Ca^{2+} .

5) Adsorción. Intercambio catiónico en arcillas.

Las superficies de los sólidos pueden estar cargadas eléctricamente. Esto se presenta en diversos minerales, pero presentan especial interés las cargas negativas en la superficie de las arcillas. Estas cargas negativas atraen cationes en una capa interior, fija, y en una capa exterior, difusa, en equilibrio dinámico con la solución. Este proceso de adsorción en arcillas es el origen de dos fenómenos importantes: el intercambio catiónico y el efecto membrana.

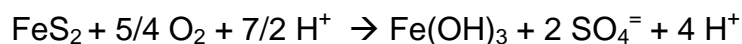
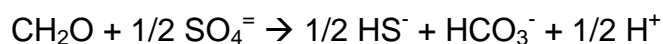
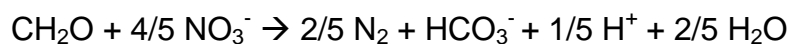
Los cationes adsorbidos no están fuertemente unidos, incluso los de la capa interior pueden llegar a intercambiarse con otros cationes de la solución. El cambio se producirá cuando un catión en el agua tenga más fuerza de adsorción y desplace a otros que estaban adheridos a la arcilla, por ejemplo: Los divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes, y dentro de cada grupo, más fuerza los de menor radio iónico hidratado. La secuencia de mayor a menor fuerza es: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

6) Procesos de oxidación reducción

Son de gran importancia en la evolución geoquímica de las aguas subterráneas. Los oxidantes más comunes son el oxígeno disuelto y los aniones nitrato y sulfato y los reductores habituales son la materia orgánica (MO) o el Fe^{2+} en minerales como la pirita.

El esquema general es que el agua lleva los oxidantes y el terreno dispone de los reductores (Sanchez, F.J., 2004). El agua de lluvia recién infiltrada es fuertemente oxidante, lleva mucho O_2 disuelto, y a lo largo de su recorrido, primero

en el suelo y después en el acuífero, va participando en reacciones de oxidación-reducción perdiendo progresivamente su carácter oxidante, haciéndose cada vez más reductora. Primero interviene el O_2 como oxidante y cuando se agota se comportan como oxidantes los NO_3^- y los $SO_4^{=}$, que se reducen simultáneamente.



Las reacciones citadas generan acidez en los acuíferos, lo que representa la excepción de la falta de acidez del medio saturado una vez que la ha gastado en las diversas reacciones de disolución o alteración de los minerales del suelo

La evolución del potencial redox del agua a lo largo de su recorrido en el terreno depende de muchos factores, a saber:

- Si la recarga es a través de un suelo sin materia orgánica, llegará al acuífero con O_2 , con un elevado poder oxidante.
- Si se infiltra lentamente a través de un suelo rico en materia orgánica, perderá el O_2 al atravesar el suelo, lo que marcará su comportamiento posterior en el medio saturado.
- De la existencia de bacterias y sus nutrientes. Muchas de estas reacciones, aunque termodinámicamente deban producirse, sin la presencia de bacterias se producirían a una velocidad muy lenta, la reacción sería inapreciable.
- De la existencia en los acuíferos de materia orgánica y otros agentes reductores.
- De la velocidad del flujo, que determina el tiempo de permanencia del agua en un tramo determinado.

7) Equilibrios acido-base

Un estudio importante en las aguas subterráneas es el de la proporción de las diversas especies carbonatadas. Por una parte el agua de lluvia disuelve pequeñas cantidades de CO_2 de la atmósfera, y, si se infiltra en un suelo con cierto desarrollo vegetal, disuelve mucho más CO_2 de los poros del suelo, pues en estos la cantidad de CO_2 es unas mil veces superior a la de la atmósfera. Inmediatamente se produce

la reacción entre el CO_2 y el agua, que completadas con las disociaciones y en función del pH se obtienen las concentraciones de las especies carbonatadas.

En cuanto a la disolución de calcita, que en principio parecería que no se disuelve por valor muy pequeño de su producto de solubilidad, pero en la realidad se disuelve porque la mayor parte del $\text{CO}_3^{=}$ se transforma en HCO_3^- , haciendo que el producto de solubilidad nunca se alcance, por muy pequeño que sea su valor, por lo que la calcita se disuelve.

I.5. RECOPIACION BIBLIGRAFICA DE ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE AGUAS MINERALES NATURALES ENVASADAS.

Es a finales de los años 1900 y principios de los años 2000 cuando surgen estudios sobre las AMNs envasadas y aguas de manantial referentes a la composición de componentes mayoritarios y minoritarios así como de oligoelementos como contenido de dichas aguas. Así mismo aparecen estudios de distribución geográfica de las AMNs mediante técnicas de reconocimiento de patrones.

Missund et al., (1999) estudiaron la variación de 66 elementos en las aguas minerales envasadas europeas; Abua Ikem et al., (2001) estudiaron la calidad química de las aguas envasadas de tres ciudades al este de Alabama; Rosborg et al. (2005) presentaron un estudio sobre las concentraciones de unos 50 metales e iones en 33 marcas diferentes de aguas envasadas en el mercado sueco; Soupioni et al., (2006) estudiaron el análisis de oligoelementos en aguas envasadas de Grecia por análisis instrumental de Activación Neutrónica Radioquímica, haciendo estudio comparativo con los estándares de la Directiva de la UE, La OMS y la Administración de Alimentos y Drogas (FDA); Karamanis et al., (2006) analizaron radio nucleidos naturales y metales pesados en aguas envasadas en Grecia; Naddeo et al., (2008) también analizaron la variación de elementos naturales en las aguas envasadas italianas de acuerdo a los límites estándares nacionales e internacionales; Por otra parte, en el Proyecto Geoquímico de aguas subterráneas europeo (Birke et al., 2010) se analizaron un total de 1785 muestras de aguas envasadas europeas. Las muestras de aguas envasadas se compraron en 40 países europeos. Las muestras

se analizaron para 71 parámetros químicos; Como parte del Proyecto europeo TRACE (Tracing Food commodities in Europe, VI FP) se llevó a cabo un estudio (Bertoldi et al., 2011) sobre la investigación de la composición química de 39 parámetros en 571 aguas envasadas compradas en 23 estados europeos y discutido principalmente referentes a los límites legales e implicaciones nutricionales; Krachler y Shotyc, (2009) estudiaron Metales Traza y ultratraza en aguas embotelladas: Estudio de fuentes de todo el mundo y la comparación con botellas metálicas rellenables; Dinelli et al., (2012) realizaron un Estudio comparativo entre las aguas minerales envasadas y aguas del grifo en Italia; Fugedi et al., (2010) realizaron una Investigación de la hidrogeoquímica de algunas aguas minerales envasadas en Hungría; Peh et al., (2010) analizaron la composición y variación de los elementos mayoritarios y oligoelementos en aguas envasadas de Croacia; Smedley et al., (2010) realizaron un estudio de la química inorgánica de las aguas minerales envasadas de las Islas Británicas; Rasoul et al., (2014) realizaron un estudio sobre Los oligoelementos y metales pesados en las aguas minerales y de agua potable envasadas en el mercado iraní; Ristic et al., (2010) realizaron un estudio de las concentraciones de elementos traza seleccionados en aguas envasadas minerales y de grifo en el mercado serbio; Keresztes et al., (2009) estudiaron la lixiviación de antimonio a partir de envases de polietilen tereftalato en el agua mineral; Reimann et al., (2003) analizaron el agua potable envasada: la contaminación del agua a partir de materiales de botellas (vidrio, PET duro, PET blando), la influencia del color y la acidificación; Björn et al., (2010) realizaron un estudio de la química de las aguas minerales envasados y de manantial procedentes de Noruega, Suecia, Finlandia e Islandia; Dinelli et al., (2010) estudiaron el análisis hidrogeoquímico de las aguas minerales envasadas italianas: Efectos de la geología; Bityukova, L., Petersell, V., (2010) estudiaron la composición química de las aguas minerales envasadas en Estonia; Brenčič, M., et al., (2010) hicieron un Estudio geoquímico de las aguas envasadas de Eslovenia; Falcone-Dias, MF., et al., (2012) estudiaron las AMNs envasadas como una fuente potencial de bacterias resistentes al antibiótico; Maraver, F., et al., 2014 hicieron un estudio sobre Fluoruros en las aguas minerales naturales envasadas en España y la prevención de la caries dental; Cicchella, D., et al., (2010) estudiaron la identificación de valores anómalos y los

efectos relacionados sobre la salud humana de los elementos traza y iones de las AMNs envasadas italianas; Dinelli, E., et al., (2010) analizaron los efectos de la geología sobre el análisis hidrogeoquímico de las aguas minerales envasadas italianas; Dinelli, E., et al., (2011) estudiaron comparativamente las aguas minerales envasadas y de grifo en Italia; Güler, C., Alpaslan, M., (2009) estudiaron el contenido de 70 marcas de aguas envasadas compradas en el mercado de Turquía sobre la evaluación de su conformidad con la normativa vigente; Vitoria, I., et al., (2014), analizaron la concentración de calcio de las aguas potables y aguas minerales envasadas en España y su contribución a la satisfacción de las necesidades nutricionales; Maraver, F., et al., (2015), hicieron un estudio sobre el magnesio en aguas de grifo y minerales envasadas de España y su contribución a las recomendaciones nutricionales; Jung Hoan Kim and Jun Bong Choi, (2014) estudiaron la comparación de los contenidos minerales y las características sensoriales de las aguas envasadas comercializadas en Korea.

Igualmente aparecen los estudios de reconocimiento de patrones, sobre análisis en componentes principales, análisis discriminante lineal, redes neuronales artificiales, etc. Por ejemplo, García, et al., (2011) estudiaron una comparación de los algoritmos de reconocimiento de patrones implementado en un microcontrolador para su uso en una lengua electrónica para el control de aguas potables; Güler, C., (2007) realizó un estudio de caracterización de las aguas embotelladas turcas utilizando reconocimiento de patrones; Oyebug et al., (2012) estudiaron sobre Características hidrogeoquímicas de algunas aguas envasadas de Camerún, investigados por análisis estadísticos multivariantes; Groselj et al., (2008) estudiaron la verificación del origen geológico de aguas minerales envasadas usando Redes neuronales artificiales; Sipos et al., (2012) usaron la discriminación de las aguas minerales por lengua electrónica, Evaluación Sensorial y Análisis Químico; Demetriades, A., (2010) realizó un estudio sobre el uso de la incertidumbre de medida en un esquema probabilístico para evaluar el cumplimiento del agua envasada con los estándares del agua potable; Astel et al., (2014) realizaron un estudio de Caracterización de las aguas minerales envasados comercializados en Polonia utilizando análisis Cluster jerárquico; Lourenço et al., (2010) analizaron la clasificación de las aguas envasadas minerales naturales y de manantial de Portugal

usando Análisis de Componentes Principales; Versari, A., et al., (2001), estudiaron la investigación quimiométrica de las aguas minerales envasadas italianas por medio de su etiquetado fisicoquímico y composición química; Platikanov, S., et al., (2012) realizaron un estudio sobre un enfoque quimiométrico de la Influencia de los minerales en el sabor del agua envasada y del grifo.

En los últimos años muchos estudios han estado enfocados en la composición elemental de aguas minerales envasadas de algunos países individuales, tales como Nigeria (Nkono & Asubiojo et al. 1997), Canadá (Dabeka et al., 2002), Suecia (Rosborg et al., 2005), Grecia (Soupioni et al., 2006; Karamanis et al., 2007), Italia (Naddeo et al. 2008, país con la mayor producción y consumo de agua envasada del mundo), Turkía (Baba et al. 2008; Güler et al. 2007;2008;), Estonia (Bityukova et al. 2010), Líbano (Semerjian et al. 2011), Arabia Saudí (Maqbool et al. 2009), Egipto (Mahmoud et al. 2001), Hungría (Ubul et al. 2010), Polonia (Aleksander Astel et al., 2014), Noruega, Suecia, Finlandia, Islandia (Björn et al., 2010), Portugal (Carla Lourenço et al., 2010), Eslovenia (Mihael Brencic et al., 2010).

España es uno de los países con mayor riqueza de agua subterránea de Europa, con una gran variedad que depende de las rocas que constituyen los acuíferos. Los antecedentes bibliográficos sobre estudios hidroquímicos realizados en la totalidad de las AMN de España son escasos. Se ha estudiado la influencia de la situación geográfica litológica de los manantiales en la composición de las AMNs (Martín-Gil et al. 1999). Igualmente se ha realizado un estudio sobre la caracterización fisicoquímica (parámetros generales y componentes mayoritarios) de las aguas minerales naturales envasadas de España (Gutiérrez, F., et al., 2012).

I.6. BALANCE ECONÓMICO DE LAS AGUAS DE BEBIDA ENVASADAS: SU CONSUMO Y FUENTE DE NEGOCIO.

Aunque el uso del agua mineral es muy antiguo es a principios del siglo XVII cuando surgen las primeras iniciativas dedicadas al embotellado de aguas mineromedicinales, pero hasta el siglo XVIII no empieza a generalizarse la comercialización. A inicios del siglo XIX se comienza a valorar las propiedades de

las fuentes. Se crea un texto legal con la declaración de “interés público” para un manantial, principio vigente hoy día. En paralelo y en esta época se produce el gran renacimiento popular de los balnearios, lo que lleva directamente al nacimiento de la gran comercialización de las aguas minerales.

El consumo de aguas envasadas experimenta un enorme desarrollo tras la segunda Guerra Mundial como consecuencia de la recuperación económica. En la década de los años sesenta las aguas minerales pasaron de ser adquiridas en las farmacias a las estanterías de las tiendas de alimentación, supermercados y grandes superficies comerciales.

El agua es un bien cada vez más solicitado, pues sus ventas no han parado de crecer en las dos últimas décadas. España dispone de una gran variedad de dichas aguas, siendo el cuarto país productor, y, en cuanto a consumo, ocupando el quinto lugar del ranking europeo, con consumo per cápita, en 2013, de 101 litros por persona y año. Esto representa, aproximadamente, un consumo de un vaso de agua mineral al día frente a los 150 litros de consumo medio de agua corriente en España por persona y año, por detrás de Alemania, Italia, Francia y Bélgica (Estadística de Producción elaborada por ANEABE).

En 2004, de acuerdo con los datos facilitados por el panel de consumo alimentario del Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación, el aumento fue del 3,8% con carácter general, y del 7,8% en el consumo dentro de los hogares. La producción en 1970 apenas llegaba a los 178,04 millones de litros, pasando a 785 millones de litros en 1980, algo menos de 1.900 millones de litros en 1990, 4.700 millones de litros en 2000, triplicando su producción entre los años 1988 y 2000 y en el mismo año 2000 la facturación fue superior a los 115.000 millones de pesetas, hasta llegar en 2004 a más de 5.200 millones de litros y a los 5.489 millones de litros en 2005 y durante 2013, según la Estadística de Producción elaborada por ANEABE a partir de los datos suministrados por sus marcas asociadas, la producción de aguas envasadas en España alcanzó los 4.721 millones de litros. Esto representa una ralentización lógica tras el fuerte incremento que se produjo entre 2002 y 2003. Por tipos de aguas envasadas, el 96% de la producción corresponde a las aguas minerales naturales; casi un 2%, a las de manantial y el resto a las potables preparadas. Las aguas sin gas representan el 96% de la producción, mientras que

las aguas con gas acaparan el 4% restante. En 2007 el consumo de agua mineral per cápita alcanzó los 125 litros, si bien cada español gasta diariamente 220 litros de agua del grifo, lo que supone un gasto anual per cápita de unos 80.000 litros. Sin embargo, en 2013, el consumo per cápita se situó en 101 litros, lo que representa, aproximadamente, un consumo de un vaso de agua mineral al día frente a los 150 litros de consumo medio de agua corriente en España.

En el “libro blanco de las aguas de bebida envasadas” se recoge que la producción española de aguas minerales fue de 5.637 millones de litros en 2007 y que el 95,68% de ésta corresponde a la variedad de minerales naturales; el 2,37%, a las de manantial, y el resto a potables preparadas. La producción de aguas minerales representó un 0,02% de los recursos hídricos subterráneos de España, una cantidad realmente pequeña.

La industria de aguas minerales está compuesta por unas 70 empresas (Estadística de Producción elaborada por ANEABE, 2013) distribuidas por las 17 comunidades autónomas de nuestro país, que dan empleo directo a 4.500 personas e indirecto a decenas de miles (ANEABE).

En España hay aproximadamente unas 70 empresas dedicadas a la explotación de los manantiales naturales de agua, la mayoría de ellos pertenecientes a una asociación denominada Asociación Nacional de Empresas de Aguas de Bebida Envasada (ANEABE). Las asociaciones europeas están federadas en la Federación Europea de Aguas Envasadas (EFBW). Creada en 2003, EFBW es utilizado para proteger las particularidades únicas de las aguas naturales y trabaja en la promoción del sector y sus productos.

Según ANEABE, el principal motivo de este aumento son los “hábitos de consumo” de la sociedad actual, más preocupada por mantener la salud, cuidar su bienestar y llevar una dieta sana (Irene Zafra, 2003). Según la Federación Europea de Aguas Envasadas (EFBW), España se sitúa como cuarto país de la UE en términos de producción de agua mineral, por detrás de Alemania, Italia y Francia, y tercero en consumo, tras Italia y Alemania.

También es de destacar en la sociedad española la introducción de una carta de aguas (similar a la de vinos) en muchos restaurantes, que señala la importancia que está adquiriendo el agua envasada, reflejando la mayor exigencia de un

consumidor que se ha habituado a tomarlas y comienza a diferenciar procedencias, composiciones y sabores.

Aunque el sector está muy atomizado (formado por muchas pequeñas empresas) y muy regionalizado (manantiales locales), Danone, Vichy, Nestlé y Pascual controlan más del 40% del mercado. Las 10 primeras marcas tienen el 43% del mercado. El líder nacional de aguas, el grupo Danone, no ha sido ajeno al interés que ha despertado el sector y ha reforzado su posición con la puesta en marcha de nuevas plantas embotelladoras de sus marcas Font Vella y Lanjarón, en las que la inversión es cercana a los 20 millones de euros, según Alimarket.

Pero a la hora de repartir la facturación, son las firmas importantes, capaces de afrontar los costes de distribución por todo el territorio nacional, las que imponen sus nombres. Así, en el 2005, fue Danone (Font Vella y Lanjarón) quien se llevó el 26,7% del pastel, con mucha diferencia sobre el segundo grupo más poderoso, Vichy Catalán (Vichy Catalán, Malavella, Mondariz, Font d'Or, Font del Regàs, Les Creus y Fuente Estrella) que facturó el 11,3%. Por debajo de estos dos gigantes, Nestlé Waters (Aquarel y Nestlé Pure Life) obtuvo el 7,1% de la tarta, seguido de cerca por el grupo Leche Pascual (Pascual Nature, Bezoya y Cardó) con el 6,9%; San Benedetto (Fuente Primavera, Fuencisla y Font Natura) con el 5,8%; Solán de Cabras, con el 5,5%; grupo Damm (Veri y Fuente Liviana) con el 3,5%; grupo Fuensanta, con 2,5% y una cola de diversas pequeñas empresas que ocuparían el 30,7% restante de la cuota de mercado del agua embotellada (Espejo Marín, C., 2001).

Si elaboramos un mapa de resultados atendiendo a la provincia en la que más firmas embotelladoras encuentran el manantial del que extraer su agua, Gerona resultaría la aplastante ganadora con 24, el doble que Granada, que proporciona manantiales a 12 marcas, y Valencia, León y Zaragoza, con 7, 6 y 6 cada una respectivamente.

I.7. VALORACIÓN NUTRICIONAL DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES

I.7.1. El agua como nutriente

El agua es la bebida más fisiológica y saludable, imprescindible para la vida. Es el componente más importante del organismo humano. Los tejidos con mayor actividad fisiológica son los que contienen un mayor porcentaje de agua. El músculo, por ejemplo, contiene por encima del 70% de agua, aproximadamente. El agua participa en numerosas funciones de importancia vital para nuestro organismo; interviene en las reacciones celulares, es vehículo, en el plasma sanguíneo, de sustancias (nutrientes) y tiene un papel fundamental en la regulación de la temperatura corporal (Sociedad española de nutrición comunitaria (SENC), 2001) (Salas, J., et al., 2000). Todas las reacciones químicas del organismo tienen lugar en un medio acuoso; sirve como transportador de nutrientes y vehículo para excretar productos de desecho; lubrica y proporciona soporte estructural a tejidos y articulaciones. La vida sin agua sería imposible (Thomas, 1998).

El valor nutritivo del agua mineral lo aportan los minerales que posee y que, según su composición, la diferencian unas de otras y les confiere propiedades favorables para la salud. Existe una serie de elementos minerales que son definidos como nutrientes esenciales o indispensables, que desempeñan una o más funciones fisiológicas y que ingeridos por debajo de ciertas dosis presentan síntomas de deficiencia cuyo estado desaparece con la administración de dosis suficientes del mismo (Bender, D.A., Bender, A.E., 1997) (Codony, R.). Estos aspectos solo han sido definidos para una serie limitada de elementos minerales del organismo (Ca, Mg, P, Fe, F, I, Zn, Se) mientras que para los que se presentan en cantidades traza resulta más difícil de evaluar, de forma concreta, su deficiencia y los síntomas que la acompañan (Cu, Mn, Cr, Mo, V, Co). Existe otro grupo de elementos minerales para los que parece observarse algún tipo de necesidad por parte del organismo (síntomas de deficiencia), pero no han podido establecerse sus funciones fisiológicas, clasificándose aparte y se denominan “posiblemente indispensables” (B, Ni, As, Sn, Si). Para el resto de microelementos o minerales traza, no se conocen sus necesidades ni estados de deficiencia y se asume que los mínimos aportes de

los mismos a partir del agua de bebida y de los alimentos son suficientes (Goodhart, R.S., Shils, M.E., 1987) (Garrow, J.S., James, W.P.T., 1993).

I.7.2. Funciones y abundancia de los elementos minerales en el organismo humano

Algunos compuestos minerales son abundantes en el organismo e intervienen para mantener la presión osmótica y el equilibrio ácido-base, como lo hace el NaCl. En cambio, otros minerales están presentes en muy poca cantidad, pero desarrollan funciones reguladoras de gran importancia. Todos estos componentes cumplen numerosas funciones del organismo que podremos ver en la tabla I.6 más adelante.

La absorción de minerales del agua está determinada por varios factores. El Se (selenito, seleniato) puede ser algo menos absorbido del agua que de los alimentos que contienen seleno-aminoácidos. El Cu y Zn son menos absorbidos en las personas de edad avanzada, y el Fe, Zn, Cu, Mn y Cr son absorbidos en mayor medida en la deficiencia. La biodisponibilidad de Ca, Fe, Mg, P, Cu o Zn es reducida por dietas de alimentos altas en fitato, como los cereales (Fairweather-Tait, S.J., 1992). El fósforo y los triglicéridos se enlazan al Ca, y pueden reducir la absorción de Ca. Los sulfuros pueden enlazarse al Cu, y otros metales pesados. Minerales que comparten transportadores pueden ser mutuamente inhibitorias; $\text{SO}_3\text{-SeO}_3$, Ca-Zn, Ca-Pb, Cd-Zn, Zn-Cu. Al contrario, la biodisponibilidad de los cationes divalentes Ca, Fe, Cu y Zn puede ser mejorada por ciertas sustancias quelantes, como por ejemplo factores no identificados en las carnes o ácido ascórbico, que promueven su absorción entérica (OMS 2005). El Ca se absorbe más fácilmente en un ácido que rodea a los intestinos (Wynn et al., 2009; Burckhardt, P., 2008).

Los elementos minerales presentes en el organismo humano, en el agua y en los alimentos, se clasifican en dos tipos, según un criterio cuantitativo, que también tiene importancia desde el punto de vista nutricional (Schroeder, M.D., 1982). Así, se distinguen los macroelementos minerales, presentes en concentraciones elevadas (Ca 14 g/Kg de peso corporal, P 11 g/Kg, S 2g/Kg, K 2 g/Kg, Na 1,4 g/Kg, Cl 1,2 g/Kg, y Mg 300 mg/Kg), y los microelementos minerales (oligoelementos), presentes en pequeñas concentraciones, en concreto menores a 100 mg/Kg de peso corporal.

Convencionalmente, la concentración utilizada como referencia para esta subdivisión es la concentración de Fe en el organismo humano, que es de unos 50 mg/Kg de peso corporal, que es de las mayores concentraciones, junto con Zn y F (de 30 a 60 mg /Kg), mientras que el resto se hallan en concentraciones de 1 a 0,05 mg/Kg, como es el caso de Cu, I, Mn, Mo, Co, Se, Cr, Sn, Ni, V, As, B y Al. En resumen, el Fe es el microelemento más abundante, mientras que el Mg es el macroelemento menos abundante (300 mg/Kg de peso corporal) (Couzy, D.V. et al., 1995).

A partir de los balances entre cantidad ingerida y cantidad excretada, se pueden calcular las cantidades diarias que deben ser ingeridas para mantener un adecuado estado nutricional en relación con los elementos minerales (Rosborg et al., 2015). La ingesta diaria de referencia o la ingesta diaria recomendada (RDI) es el nivel de ingesta diario de un nutriente que se considera como suficiente para cumplir los requerimientos del 97-98% de los individuos sanos. La ración dietética recomendada o RDA (a veces conocido como Cantidad Diaria Recomendada) se define como "el nivel de ingesta dietética diaria que es suficiente para satisfacer las necesidades de nutrientes de casi todos los individuos sanos (aproximadamente 98%) "(OMS 1996). El porcentaje es, en general, calculado sobre RDI / RDA de acuerdo con Bowman y Russell (2006), pero también Oberbeil (2000), NSFA (1997), Wilhelmsson (1997), y Greer y Woodward (1987). De aquí nace el concepto de "Cantidad Diaria Recomendada" (CDR) (Wenlock, R.W., 1992), que es la cifra media diaria que debemos ingerir para asegurar esta adecuada cobertura de las necesidades del organismo, respecto a un determinado mineral. Estas CDRs de cada elemento están establecidas por Comités de expertos de organismos internacionales o nacionales (después de estudios nutricionales y clínicos completos), como la OMS, National Research Council en USA, CNERNA en Francia, Dept. Health & Social Security en Gran Bretaña, Ministerio de Sanidad en España, etc.

Otro aspecto fisiológico de interés es el de los umbrales de toxicidad, pues todo microelemento tiene una dosis de ingesta por encima de la cual comienzan a manifestarse efectos tóxicos, específicos para cada elemento, incluso para aquellos once elementos nutrientes esenciales. Si hiciésemos una representación gráfica, se observaría como al aumentar la dosis ingerida aumenta el efecto beneficioso, hasta

una dosis (umbral de toxicidad), a partir de la cual disminuye el efecto beneficioso y comienzan a aparecer síntomas de intoxicación, que son característicos para cada elemento (figura I.5 Curve Bertrand Law on optimal nutrient intake (RDA) and toxicity threshold (TT) for essential minerals trace) (Widdowson, E.M., 1992) (Codony, R.).

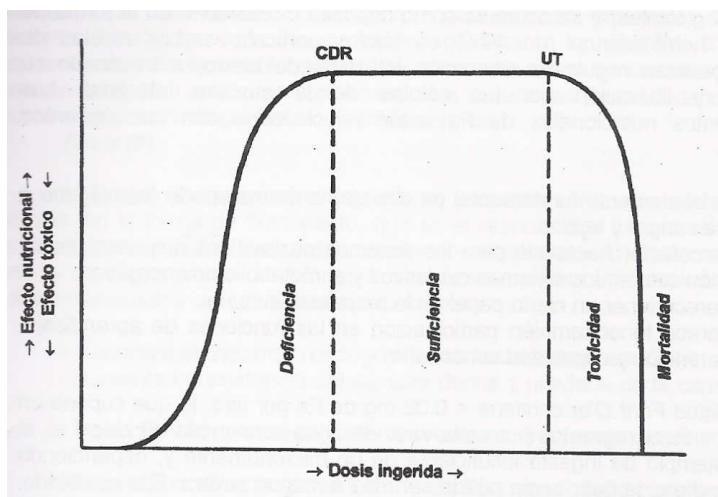


Figura I.5. Curva efecto beneficioso-toxicidad del microelemento

Para elementos no esenciales, se presentan curvas que corresponden solo a la segunda parte de la curva anterior (figura I.6) puesto que no cabe hablar de efectos beneficiosos o nutritivos a ninguna dosis (a bajas ingestas se habla ya de solamente dosis tolerables). Entre estos están el Sb y el Sn como ligeramente tóxicos (mayor tolerancia), el Pb como medianamente tóxico y el Hg y Cd como muy tóxicos (curva muy corta de tolerancia, pues enseguida se alcanzan dosis tóxicas).

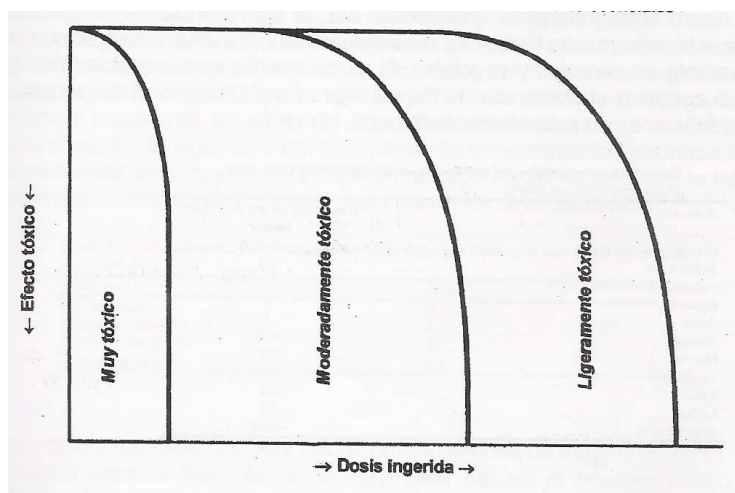


Figura I.6. Curva efecto toxicidad del microelemento

De todas formas, solo existen estudios suficientes para el Fe, Zn, Se, I y F, determinando para ellos sus CDRs de ingestas mínimas. Cuando no se pueden

asignar CDRs, se asignan las IDDSAE (ingesta diaria dietética segura y adecuada estimada), que es un intervalo entre un mínimo y un máximo, que aseguran la cobertura de las necesidades del organismo y, al mismo tiempo, limitan el riesgo de una ingesta excesiva que podría presentar riesgo de toxicidad para algunos elementos (Cu, Mn, Cr).

Se considerarán a continuación las funciones que desarrollan, en particular, los diferentes elementos minerales en el organismo humano (Tabla I.6) y sus correspondientes CDRs o IDDSAEs.

Tabla I.4. Funciones de los electrolitos minerales en el organismo

ELECTROLITO	FUNCIONES EN EL ORGANISMO HUMANO	CDR* o IDDSAE*
SODIO	. Mantenimiento constante del volumen de los compartimentos extracelulares, entre ellos el de la sangre; . Regulación del impulso nervioso y el control de la contracción muscular; Transporte de la glucosa y algunos aminoácidos a través de las membranas celulares.	500 a 3000 mg
POTASIO	. Mantenimiento constante del volumen y la actividad intracelular de la célula; cofactor en el metabolismo energético; regulación de la actividad neuromuscular, junto con el calcio; Regulación del transporte a través de la membrana celular; mantenimiento del potencial de membrana, que depende de las concentraciones de K intra y extracelulares; Promotor del crecimiento celular; Determina la formación de glucógeno y el desarrollo y potencia muscular.	2000 mg
CLORURO	mantenimiento constante del volumen de los compartimentos extracelulares, entre ellos el de la sangre; es responsable del equilibrio ácido-base (pH) de los líquidos corporales, junto con el fosfato y el sulfato.	750 a 3000 mg
FOSFATO	determina el desarrollo y mantenimiento óseo y dentario; formación de moléculas funcionales tales como los fosfolípidos (membrana celular), las fosfoproteínas y los ácidos nucleicos; regulación de la liberación de algunas hormonas; regulación de la liberación de oxígeno de la hemoglobina; formación de moléculas con enlaces fosfato de alta energía (ATP), reguladores de muchas enzimas; regulación del pH fisiológico; mantenimiento constante del volumen de los compartimentos intracelulares; regulación hormonal de las concentraciones plasmáticas de calcio.	
BICARBONAT	mantenimiento constante del volumen de los compartimentos extracelulares, incluida la sangre; es responsable del equilibrio ácido-base (pH) de los líquidos corporales.	
SULFATO	mantenimiento constante del volumen de los compartimento intracelulares; es responsable del equilibrio Ácido-base (pH) de los líquidos corporales.	Suficiente aporte con aminoácidos azufrados
CALCIO	desarrollo y mantenimiento óseo y dentario; transmisión neuromuscular de estímulos químicos y eléctricos; factor implicado en el sistema que impulsa la	500 a 1000 mg

ELECTROLITO	FUNCIONES EN EL ORGANISMO HUMANO	CDR* IDDSAE*
	contracción muscular; regulación de la contracción del músculo cardíaco; factor implicado en los procesos de división celular; regulación de la coagulación sanguínea; regulación de la liberación de algunas hormonas y neurotransmisores.	
MAGNESIO	cofactor de innumerables sistemas enzimáticos, relacionados con el metabolismo energético y glucídico y con la síntesis de nucleótidos; regulación del proceso de calcificación, a través de la regulación del metabolismo de la vitamina D y de la liberación de hormona paratiroidea. Su efecto es opuesto al del Ca; regulación de la actividad del sistema nervioso; regulación, en equilibrio con el Ca, de la contracción muscular y la transmisión nerviosa a nivel cardíaco; regulación de la presión arterial; es factor de la calcificación ósea, aunque antagónica con el Ca, pues el exceso de Mg inhibe el depósito de Ca.	350 mg hombre y 280 mg mujer
HIERRO	sistema de transporte del oxígeno a través de la sangre y fijación en los tejidos musculares; cofactor de los sistemas enzimáticos responsables de la respiración celular, los sistemas oxidativos y el metabolismo energético; cofactor en el metabolismo lipoprotéico y en la síntesis de nucleótidos; parece tener un cierto papel en la respuesta inmune; participación en las funciones de aprendizaje, memoria, atención y capacidad sensorial.	10 mg hombre y 15 mg mujer
CINC	cofactor de sistemas enzimáticos implicados en el metabolismo de los glúcidos, lípidos y proteínas; cofactor necesario para los sistemas enzimáticos responsables de la síntesis y estabilidad de los ácidos nucleicos; regulación de la activación de la testosterona; regulación sobre el almacenamiento de insulina en el páncreas; parece tener un cierto papel en la respuesta inmune; parece tener participación en los procesos de calcificación ósea; parece ser necesario para los procesos de detoxificación de metales.	15 mg hombre y 12 mg mujer
FLÚOR	favorece el desarrollo óseo y refuerza la densidad ósea; aumenta la resistencia del esmalte dental y previene de la caries en el niño; posible efecto preventivo frente a la osteoporosis; es controvertido su efecto protector del sistema cardiovascular.	4 mg hombre y 3 mg mujer
IODO	síntesis de hormona tiroidea. Dichas hormonas regulan: desarrollo y mantenimiento óseo; potencia muscular; actividad metabólica basal; regulación de la temperatura corporal; síntesis proteica.	150 µg
COBRE	cofactor enzimático implicado en el metabolismo de diversos tejidos; cofactor necesario para los procesos de oxidación del Fe; participa en la síntesis de factores de la coagulación de la sangre; parece tener también participación en la síntesis de la melanina.	IA = 1,5-3 mg*
MANGANESO	cofactor de sistemas enzimáticos responsables de la formación de tejidos óseos y conjuntivos; cofactor enzimático en el metabolismo de glúcidos y lípidos; relacionado con la síntesis de melanina.	IA = 2-5 mg*
SELENIO	participación en el sistema enzimático glutathion-peroxidasa, responsable de la eliminación de radicales libres; acción sinérgica con la vitamina E en los mecanismos antioxidantes del organismo; participa en el metabolismo de las hormonas tiroideas.	55 µg mujer y 70 µg hombre
CROMO	cofactor enzimático en el metabolismo de glúcidos, lípidos y en la síntesis del colesterol; regula la función insulínica y la tolerancia a la glucosa; regula la	IA = 50-200 µg*

ELECTROLITO	FUNCIONES EN EL ORGANISMO HUMANO	CDR* o IDDSAE*
	respuesta inmune; está relacionado con la actividad metabólica y con el desarrollo corporal.	
MOLIBDENO	cofactor de los enzimas xantina-, sulfito- y aldehído-oxidasas, en la forma de molibdopterina.	IA = 75 a 250 μg^*

CDR* = cantidad diaria recomendada; IDDSAE* = ingesta diaria dietética segura y adecuada estimada.

Los estudios científicos han demostrado que el Ca, Mg, y HCO_3^- cuando están presentes en óptimas concentraciones en el agua podrían desempeñar un papel importante para la salud humana (Schroeder 1966; Rylander 2008). El As, F, Se, Pb, Cu, Fe, Mn y Na serían otros elementos que son fácilmente absorbible del agua (Yang et al 1988; Mudur 2000; Singer et al. 1985; Parr 1996; Pettersson y Rasmussen 1999; Salonen et al. 1992; Mena 1981; Du et al. 2002). Las concentraciones de estos micronutrientes en el agua potable son mucho más bajas que las concentraciones de Ca, Mg, HCO_3^- y SO_4^{2-} , pero comparado con la ingesta diaria, ciertas aguas dan una contribución sustancial, especialmente para las personas con necesidades especiales, como los niños o los ancianos. Una valiosa indicación de la eventual necesidad de minerales del agua potable se obtiene de las concentraciones de elementos reflejados en los tejidos del cuerpo como se mide en nuestro cabello (Rosborg et al. 2003). También el suero sanguíneo puede ser utilizado para este propósito, ya que los animales que recibieron Zn o Mg dosificados en su consumo de agua potable tienen concentraciones significativamente más altas de estos elementos en su suero sanguíneo, dado que los animales dan los mismos elementos y en dosis mucho más altas en los alimentos cuando proporcionan con agua potable niveles bajos de minerales (Kozisek 2005).

Aproximadamente 20 elementos minerales son esenciales para los seres humanos. El cloro funciona en la forma aniónica como Cl^- , el fósforo como PO_4^{3-} , el molibdeno como MoO_4^{2-} , y el flúor como F^- . Ocho son cationes; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} y pueden ser quelado a cualquiera de las proteínas o moléculas orgánicas pequeñas. Los iones de dos no metales, I y Se, que funcionan como constituyentes de los compuestos covalentes, como yodotironina y selenocisteína, se forman metabólicamente. La importancia nutricional de B, Cr, Ni, Si y V aún no se han esclarecido completamente. Las aguas oligominerales se

consideran apropiadas para personas con hiperuricemia, gota, urolitiasis y hipertensión mientras que las aguas minerales ricas en calcio son apropiadas para niños en fase de crecimiento, mujeres menopáusicas y preñadas y personas de edad avanzada, lo que contribuye principalmente a la ingesta diaria de este mineral (Bertoldi et al 2010).

El Ca, P, Mg, y F afectan las estructuras del hueso y la membrana. El Ca, Mg, Zn y B son necesarios para los huesos, y el Ca y Mg también para la salud del sistema cardiovascular. El fluoruro previene la caries dental. El Na, K y Cl están en solución y es importante para el equilibrio de electrolitos. El Zn, Cu, Se, Mg, Mn y Mo son importantes para la catálisis metabólica, Fe para la unión de oxígeno, y I y Cr para diferentes funciones hormonales. El Na es el catión extracelular más abundante y mantiene la osmolaridad de los fluidos extracelulares. Es determinante del volumen de líquido extracelular, tiene un impacto en el equilibrio ácido-base y en la transmisión de los impulsos nerviosos. El K es importante para una variedad de efectos bioquímicos pero por lo general no es encontrado en aguas potables naturales en niveles significativos. El Cu es importante como función antioxidante, la utilización de Fe y la salud cardiovascular. El Se es importante como un antioxidante general y para el sistema inmune. El Cr puede reducir los ácidos grasos y los niveles de colesterol en la sangre, mientras que el Zn puede ayudar en el correcto funcionamiento del sistema inmunológico, enzimas, el gusto y el olfato. El Zn también puede ayudar en el proceso de curación de los tejidos corporales. La ingesta diaria o ingesta diaria recomendada (RDI) de elementos como el Zn es bastante bien conocida. Sin embargo, una persona puede tener necesidades específicas de algunos minerales debido a heredadas o condiciones de salud causados al medio ambiente (Iyengar et al., 2002; Bowman y Russell 2006).

Una vez estudiadas las funciones de los distintos nutrientes a continuación se resume los datos acerca de la abundancia de los mismos en el organismo humano:

- El Calcio es el mineral más abundante en el organismo humano, casi un 2% de peso corporal y un 40% de su materia mineral total. El 99% se encuentra formando parte de los huesos y los dientes, y el 1% restante forma parte del proceso de coagulación de los nervios y músculos, y del metabolismo de la vitamina D. Es necesario un equilibrio adecuado del Ca con el K, Mg y Na para

mantener el tono muscular. La biodisponibilidad de Ca depende del tipo de alimento y de factores externos como la presencia de oxalato, fibra alimentaria y la acción de ciertas hormonas y la vitamina D (Couzy, D.V. y Col. 1995).

- Del fósforo es importante destacar el equilibrio que debe existir entre la ingesta de Ca y P para mantener unos adecuados niveles de Ca en el plasma y, en consecuencia, una retención adecuada de Ca en el hueso.
- El magnesio es, junto con el potasio, el mineral más abundante en el líquido intracelular (solo un 1% del total corporal se halla en el líquido extracelular) y se acumula en el tejido óseo, donde encontramos un 60% del total de magnesio corporal, y en el tejido muscular (26%) y un 7% en otros tipos de células.
- El potasio es el ión predominante en el líquido intracelular (tan solo un 2% del total de potasio corporal se halla en el líquido extracelular), regulando la retención de agua en este compartimento del organismo y, por tanto, es el responsable de mantener constante el volumen y la actividad celular. Su equilibrio con el sodio es fundamental en la regulación de la excreción/retención de agua en el organismo.
- El sodio se encuentra en una mayor concentración en los líquidos extracelulares del organismo, y regula la retención de agua en este compartimento, siendo responsable de mantener constante el volumen de los compartimentos extracelulares, entre ellos el de la sangre. Su equilibrio con las concentraciones de potasio es fundamental en este aspecto. También se encuentra en los huesos.
- Las sales de Litio y de aniones de elevadas densidades de carga, son menos solubles en agua que las de otros metales alcalinos. Es utilizado en aplicaciones de transferencia de calor por su calor específico elevado, superior al de cualquier sólido. En 1949 las sales de Li fueron introducidas en la psiquiatría para el tratamiento de las manías. Se demostraba la importancia del ión litio en los desordenes mentales.

- El hierro es, con diferencia, el microelemento mayoritario en el organismo humano (5 g totales) y se acumula como depósito o reservorio en la forma de ferritina y hemosiderina (un 40%) en tejidos particulares. La proporción de hierro absorbido dependerá de factores similares a lo comentado para Ca y Mg, aunque es interesante comentar que existen algunos factores dietéticos que incrementan su absorción (ácido ascórbico, proteínas), así como factores fisiológicos (una mayor acidez gástrica y la vitamina B12). De todas formas, la biodisponibilidad del hierro es muy baja (% medio absorbido 5-10%).
- El flúor que ingerimos procede de la dieta, y está presente fundamentalmente en aguas y alimentos en pequeñas cantidades, exceptuando algunos casos que pueden presentar contenidos importantes como té, los pescados así como algunas aguas minerales. El flúor es un oligoelemento necesario para la formación de huesos y dientes, protege de la descalcificación ósea y es un agente eficaz para la prevención de la caries dental; pero también es un elemento tóxico a determinados niveles, siendo la dosis consumida (y absorbida) la que establecerá la diferencia entre los efectos beneficiosos y los perjudiciales.
- Para el cinc, de forma similar al hierro y otros microelementos, su biodisponibilidad depende de una serie de factores dietéticos. Por ejemplo, su absorción es mejorada por el citrato. También, la absorción del cinc se ve condicionada por el hecho de que compite con el hierro y otros elementos en las células del epitelio intestinal. El cinc es un elemento mineral que se halla en proporciones apreciables en el organismo humano, entre 1,4 y 2,5 g totales.
- El Cobre es un elemento mineral que se halla en proporciones apreciables en el organismo humano, entre 1,4 y 2,5 g totales. Es componente importante de varias enzimas y metalenzimas y participa en la formación de los glóbulos rojos.

Entre el resto de microelementos, destacaremos solo aquellos que parecen tener funciones más comprobadas en el organismo, alguno de los cuales poseen incluso CDRs establecidas, como son Mo, Cr, Se y Mn.

- La absorción de Mo se realiza en forma de molibdato, siendo rápida, con tasas de absorción similares a la del Cu. Parece existir competencia en la absorción a

nivel intestinal con el sulfato, así como con el Cu (y posiblemente con el Fe). Parece existir un equilibrio absorción/excreción entre Mo y Cu. No existen para él CDR, pero si se ha establecido su IDDSAE.

- La absorción del Cr se evalúa en un 10-25% del ingerido y no se conocen bien los mecanismos, pero si se sabe que la absorción se favorece por la ingestión de aminoácidos, mientras que la ingestión de azúcares y el ejercicio físico intenso aceleran su eliminación. Forma parte del factor de tolerancia a la glucosa y está relacionado con la acción de la insulina, y es siderófilo, se encuentra asociado con Ni, Co y Cu en las rocas ígneas básicas.
- La absorción de Se parece regularse en el intestino en función de la mayor o menor deficiencia del elemento en el organismo. Así, ingestas excesivas parecen provocar una tasa mayor de eliminación urinaria. La absorción de Se está directamente relacionada con la forma química en que se encuentre siendo la forma selenito la mejor absorbida.
- La tasa de absorción de Mn es desconocida, pero enseguida de ser absorbido aparece en la bilis y se excreta por las heces. Parece ser que los niveles en sangre se regulan a través de una excreción biliar selectiva. No se establecen CDR de ingesta, pero sí que posee IDDSAE establecida en un intervalo de 2 - 5 mg/día en el adulto.
- El Silicio es indispensable en la formación del tejido conectivo y tejidos elásticos (Espejo Marín, C, 2001). A pesar de ser el Si el mineral más abundante en la naturaleza, su utilización en los seres vivos es muy difícil por su insolubilidad y es solo aprovechable libre como dióxido de silicio (SiO_2) en el agua. Parece ser que los seres vivos solo pueden metabolizar el SiO_2 libre y disuelto en el agua.

I.7.3. Aporte de nutrientes por las AMNs

Un estudio sueco sobre aguas de manantial, aguas envasadas y aguas municipales mostraron que la contribución a la ingesta diaria de minerales del agua varió de cero a más del 100% (Rosborg, 2015). Ampliamente los contenidos en el

agua potable son los iones inorgánicos, las impurezas orgánicas y las bacterias, materia en suspensión y a veces isótopos radiactivos de elementos. Normalmente los últimos cuatro tipos de contaminantes son controlados o eliminados por diversos métodos disponibles para el tratamiento (OMS 2005). El aporte de minerales a través de los alimentos es, a veces, ajustado, cuando no deficiente, lo que nos lleva a pensar en el interesante papel de las aguas minerales en este sentido, ya que la biodisponibilidad a partir del agua mineral es buena, por estar adecuadamente solubilizados todos los elementos minerales (Wenlock, R.W., 1992; Fairweather-Tait et al. 1992)

Desde el punto de vista del aporte de minerales a través de las aguas, considerando que no todas las aguas de bebida contienen disueltas las mismas cantidades de minerales, no solo debemos controlar que ingerimos la cantidad de agua necesaria, sino que también debemos saber si el agua es más o menos rica en elementos o iones minerales. Por ello, además de hablar del balance hídrico (agua eliminada/agua ingerida) deberemos hablar también del balance mineral para cada elemento, relación cantidad del elemento eliminado / cantidad del elemento ingerido y absorbido por el organismo (balance de Ca, balance de Mg, balance de Fe, balance de K, etc.) (Bender, DA., Bender, AE., 1997) (Codony, R.).

Si conocemos la composición mineral característica que presentan las aguas minerales, que depende de su tipo de mineralización, y la contrastamos con la cantidad diaria adecuada que deberíamos ingerir para cubrir las necesidades de dicho elemento (CDR característica), se podrá concluir cual es el papel que puede desempeñar un agua mineral dentro de nuestra dieta diaria por su aporte de minerales, es decir, se podrán calcular los porcentajes que cubrirían de las CDRs las diferentes aguas según su contenido en minerales. Esto nos permite destacar la importancia de un agua como bebida a la hora de comprobar el aporte importante de minerales que representa para la salud humana.

I.8. LEGISLACIÓN RELATIVA A LAS AGUAS DE BEBIDA ENVASADAS

Hoy día disponemos de una regulación exhaustiva y moderna, tanto a nivel Comunitario como Nacional, sobre la elaboración, la circulación y la comercialización de las aguas de bebida envasadas.

Las aguas minerales, además de ser un producto alimentario, al que se aplica el derecho alimentario, son, en sí mismas, un recurso minero reguladas por tanto en la Ley de Minas. Dada la importancia de las aguas minerales naturales respecto al conjunto de las aguas envasadas en España (representan más del 80% del mercado), sería conveniente tomar a estas aguas como eje central.

I.8.1. Clasificación de la normativa española y europea

La Normativa española de aguas de bebida envasadas, la podemos clasificar en cinco grupos:

1. La legislación de Minas. La Ley 22/1973 del Reglamento de la minería de 1978 pasó a ser norma fundamental en materia de aguas minerales, sustituyendo al Estatuto de 1928 en la regulación de declaraciones, explotaciones y protección de estos recursos.
2. La Legislación de aguas. Está compuesta por la Ley de Aguas 29/1985, de 2 de Agosto, en la que se declaró el dominio público de las aguas subterráneas integrantes del Ciclo Hidrológico (Art. 2 de la Ley de Aguas), entre las que se encuentran las aguas minerales. El Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica (Real Decreto 927/1988), en su Artículo 2.2 define la Unidad Hidrogeológica como uno o varios acuíferos agrupados a efectos de conseguir una racional y eficaz administración del agua.
3. La Regulación de las Aguas Minerales envasadas que son utilizadas como bebidas. Los requisitos sanitarios exigibles a las aguas potables de consumo público y a las aguas de bebida envasadas eran regulados mediante los Reales Decretos 1138/1990, de 14 de Septiembre y 1164/1991, de 22 de Julio, junto con su modificación por el Real Decreto 781/1998, de 30 de Abril. Estas disposiciones incorporaron al ordenamiento español las correspondientes

Directivas Comunitarias 80/778/CEE, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, 80/777/CEE, relativa a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros sobre explotación y comercialización de las AMN y su modificación en la Directiva 96/70/CE. Posteriormente, la Unión Europea, mediante la Directiva 98/83/CE, del Consejo, de 3 de Noviembre de 1998, relativa a la Calidad de las Aguas destinadas al Consumo Humano, llevó a cabo una actualización de la normativa hasta ahora vigente, dado el carácter trascendente que la idoneidad sanitaria de las aguas de bebida representa para la salud humana. Posteriormente, la Directiva 80/777/CEE del Consejo, ha sido refundida y derogada por la Directiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

4. La Regulación en España de esta materia. Para incorporar al ordenamiento interno español solamente aquellos aspectos de la Directiva 98/83/CE que se refieren a las aguas de bebida envasadas, el Real Decreto 1164/1991, de 22 de julio, con su modificación por el Real Decreto 781/1998, de 30 de Abril, se ha llevado a cabo una refundición en un único texto en el Real Decreto 1074/2002, de 18 de Octubre, relativo a la regulación del proceso de elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas, con su modificación por el Real Decreto 1744/2003, de 19 de Diciembre, en el que se indica que, una vez aprobado el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, se completaba la transposición de la Directiva 98/83/CE, y, de este modo, la calidad de las aguas de consumo público envasadas y su proceso de producción y distribución se encontraba ya regulada en dicho decreto. El Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, “por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano” no incorpora ninguna nueva directiva comunitaria al ordenamiento español, sino que obedece a la conveniencia de separar en dos normas independientes, en aras a una mayor seguridad jurídica, la regulación de las aguas minerales naturales y aguas de manantial, por un lado, y de las aguas preparadas, por otro (RD 1799/2010), normativa que hasta ahora se contenía en una única disposición, el Real Decreto 1074/2002.

5. La Normativa de las Aguas minerales de uso terapéutico. Los balnearios y las aguas minero-medicinales se encontraban regulados desde el lejano Reglamento de Baños y Aguas Minero-Medicinales de 1817. Después de más de un siglo se aprobaría el Estatuto de Manantiales y Aguas Minero-Medicinales de 1928, que fue derogado en sus aspectos mineros por la Ley de Minas de 1973.

I.8.2. Tipos de aguas de bebida envasadas

Las aguas de bebida envasadas son aguas que se comercializan envasadas y que cumplen una serie de características y especificaciones que le son propias, además de unos requisitos de reconocimiento y autorización de la denominación que definen el tipo de agua.

A efectos legales se distinguen tres tipos de aguas de bebida envasadas (R.D. 1074/2002 y modificación R.D. 1744/2003) ⁷:

- Aguas Minerales Naturales (AMNs). “aquellas microbiológicamente sanas que tengan su origen en un estrato o yacimiento subterráneo y que broten de un manantial o puedan ser captadas artificialmente mediante sondeo, pozo, zanja o galería, o bien, la combinación de cualquiera de ellos.
Éstas pueden distinguirse claramente de las restantes aguas de bebida ordinarias:
 - 1.º por su naturaleza, caracterizada por su contenido en minerales, oligoelementos y otros componentes y, en ocasiones, por determinados efectos,
 - 2.º por su constancia química y
 - 3.º por su pureza original,características estas que se han mantenido intactas, dado el origen subterráneo del agua que la ha protegido de forma natural de todo riesgo de contaminación.
- Aguas de Manantial. “Son las aguas potables de origen subterráneo que emergen espontáneamente en la superficie de la tierra o se captan mediante labores practicadas al efecto, con las características naturales de pureza que permiten su consumo”.
- Aguas preparadas. “son las sometidas a los tratamientos autorizados físico-químicos necesarios para que reúnan las características establecidas que le son

propias”. Deberán diferenciarse dos tipos: “Potables preparadas” cuando procedan de manantial o captación y hayan sido sometidas a tratamiento para que sean potables y “de abastecimiento público preparadas” en el supuesto de tener dicha procedencia.

I.8.3. Características y especificaciones de las AMNs

Por las características que presentan de naturaleza y pureza original, las aguas que dominan el mercado internacional por su calidad son las AMNs, de la cual se define, como característica esencial, su microbismo normal, representado por “la flora bacteriana perceptiblemente constante, existente en el manantial con anterioridad a cualquier manipulación del mismo, y cuya composición cualitativa y cuantitativa, tenida en cuenta para el reconocimiento de dicha agua, sea controlada periódicamente mediante los análisis pertinentes”.

La denominación “AMN” deberá cumplir, además de su microbismo normal, unas características y especificaciones y unos requisitos de reconocimiento y autorización fijados.

Las características y especificaciones son las siguientes:

- Unas características generales: La Composición, la Temperatura y las restantes características esenciales del agua mineral natural deberán mantenerse constantes, dentro de los límites impuestos por las fluctuaciones naturales. En concreto, no deberán verse afectadas por posibles variaciones del caudal del manantial. Se entiende por composición constante la permanencia del tipo de mineralización, característica determinada por los componentes mayoritarios (Ca, Mg, Na, HCO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , R.S., C.E., etc.) y, en su caso, por aquellos otros parámetros que caractericen el agua.
- Unas especificaciones Organolépticas: No debiendo presentar ningún defecto desde el punto de vista considerado, olor, sabor, color, turbidez o sedimentos, ajenos a las características propias de cada agua.
- Unas especificaciones microbiológicas y parasitológicas: en los puntos de alumbramiento, el contenido total de microorganismos revivificables de un agua mineral natural deberá ajustarse a su microbismo normal y manifestar una

protección eficaz del manantial contra toda contaminación. El contenido total de microorganismos revivificables no debería superar, respectivamente

- 20 colonias/ml después de incubación a 20-22°C durante 72 horas y
- 5 colonias/ml después de incubación a 37°C durante 24 horas.

Tras el envasado, dicho contenido no podrá pasar de

- 100 colonias/ml a 20-22°C en 72 horas en placas de Agar o de mezclas Agar-Gelatina y de
- 20 colonias/ml a 37°C en 24 horas en placas de Agar.
- El recuento deberá efectuarse en las doce horas siguientes al envasado; durante este tiempo, el agua deberá mantenerse a una temperatura entre 4°C y 1°C.

Tanto en los puntos de alumbramiento como durante su comercialización el agua mineral natural deberá estar exenta:

- de parásitos y microorganismos patógenos,
 - de “Scherichia coli” y otros coliformes,
 - de estreptococos fecales, en 250 ml de la muestra examinada,
 - de Clostridios sulfito reductores, en 50 ml de la muestra examinada
 - de Pseudomonas aeruginosa, en 250 ml de la muestra examinada.
- Unas Especificaciones Químicas: Deberán cumplir, al menos, las especificaciones relativas a los parámetros químicos que figuran en el cuadro siguiente:

Tabla I.5. Parámetros y valores paramétricos químicos

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO	UNIDAD
Acrilamida	0,10	µg/L
Antimonio	5,0	µg/L
Arsénico total	10	µg/L
Bario	1,0	mg/L
Benceno	1,0	µg/L
Benzo(a)pireno	0,010	µg/L
Boro	1,0	mg/L
Cadmio	5,0	µg/L
Cromo	50	µg/L
Cobre	2,0	mg/L

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO	UNIDAD
Cianuro	50	µg/L
1,2-dicloroetano	3,0	µg/L
Epiclorhidrina	0,10	µg/L
Fluoruro	1,5	mg/L
Plomo	10	µg/L
Mercurio	1,0	µg/L
Níquel	20	µg/L
Nitrato	50	mg/l
Nitrito	0,50	mg/L
Plaguicidas	0,10	µg/L
Total Plaguicidas	0,50	µg/L
Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos.	0,10	µg/L
Selenio	10	µg/L
Tetracloroetano y Tricloroetano	10	µg/L
Total trihalometanos	100	µg/L
Cloruro de vinilo	0,50	µg/L

Se autoriza la utilización de las menciones de etiquetado siguientes:

MENCIONES	CRITERIOS PARA EFECTUAR LAS MENCIONES
De Mineralización muy débil	Hasta 50 mg/l R.S.
De Mineralización débil-oligomet.	Hasta 500 mg/l R.S.
De Mineralización fuerte	> 1500 mg/l R.S.
Bicarbonatada	> 600 mg/l bicarbonato
Sulfatada	> 200 mg/L de sulfatos.
Clorurada	> 200 mg/L de cloruros.
Cálcica	> 150 mg/L de calcio.
Magnésica	> 50 mg/L de magnesio.
Fluorada o que contiene fluoruros	> 1 mg/L de fluoruros.

Ferruginosa o que contiene hierro	> 1 mg/L de hierro II
Acidulada	> 250 mg/L de CO ₂ libre.
Sódica -	> 200 mg/L de sodio
Indicada preparación Alim. Infantiles	Hasta 20 mg/L de sodio.
Indicada Dietas pobres en sodio	Hasta 20 mg/L de sodio.
Puede tener efectos laxantes, ser Diurética	Hasta 20 mg/L sodio.

- Unas Especificaciones de Pureza: No excederán de los límites de detección las sustancias siguientes: cloro residual, compuestos fenólicos, agentes tensioactivos, difenilos clorados, aceites, grasas y cualquier otro producto no contemplado en el cuadro anterior, en cuanto sean indicadores de posible contaminación.
- Se acompañará un cuadro comprensivo de los datos relativos al Caudal, Temperatura, Composición química y características microbiológicas del agua, referido a cada uno de los doce meses precedentes a la presentación de la solicitud.
- Unos criterios de Pureza del Anhídrido Carbónico (CO₂): El anhídrido carbónico (CO₂) utilizado para reforzar o gasificar las aguas que se comercialicen envasadas deberá reunir las condiciones que se fijan en el Real Decreto 1917/1997, de 19 de Diciembre, por el que se establecen las Normas de Identidad y Pureza de los Aditivos Alimentarios distintos de los Colorantes y Edulcorantes utilizados en los productos alimenticios.

I.8.4. Requisitos de reconocimiento y autorización de la denominación “AMN”

Una solicitud de reconocimiento que se presenta ante la autoridad competente de la Comunidad Autónoma correspondiente. La solicitud deberá acompañarse de la documentación recogida en una serie de normas y criterios.

La autoridad competente cumplirá el procedimiento establecido en la Ley 22/1973, de 21 de Julio, de Minas, solicitando los informes que procedan. A la vista

de las actuaciones realizadas, procederá al reconocimiento del agua objeto de la solicitud como agua mineral natural. Dicho reconocimiento, debidamente motivado, deberá publicarse en el BOE. Realizada la publicación, la autoridad responsable del reconocimiento informará del mismo al ministerio de Sanidad y Consumo, que lo pondrá en conocimiento de la Comisión de la Unión Europea con objeto de su publicación en el “Diario Oficial de las Comunidades Europeas” (DOCE).

Normas y criterios para la comprobación del cumplimiento de las características exigidas, a efectos de los reconocimientos:

1) Normas aplicables a los estudios Geológicos: Deberá exigirse un informe geológico detallado sobre el origen y la naturaleza del terreno que contendrá:

- 1.º la situación exacta de la captación con coordenadas UTM con indicación de su altitud, sobre un mapa de escala no superior a 1/1.000,
- 2.º la estratigrafía del yacimiento hidrogeológico,
- 3.º mapa geológico de detalle a la escala adecuada,
- 4.º descripción de las litologías de las diferentes formaciones y su potencia,
- 5.º estructura de las formaciones y cortes geológicos y
- 6.º análisis de fracturación.

2) Normas aplicables a los estudios hidrogeológicos: Deberá exigirse en especial:

- 1.º una descripción de las obras e instalaciones de captación,
- 2.º un estudio que acredite suficientemente la procedencia de las aguas y la protección natural del acuífero frente a la contaminación,
- 3.º el caudal del manantial o de la captación subterránea,
- 4.º la temperatura del agua en el punto de alumbramiento y la temperatura ambiente,
- 5.º en captaciones subterráneas, realización de un ensayo de bombeo para determinar el caudal óptimo de explotación,
- 6.º inventario de puntos de agua existentes en la zona,
- 7.º parámetros hidrodinámicos del acuífero,
- 8.º mapa de isopiezas con la dirección y sentido del flujo,
- 9.º inventarios de focos potenciales de contaminación,

- 10.º estudio de vulnerabilidad del acuífero evaluando el poder autodepurador de los terrenos atravesados,
- 11.º estudio de las zonas de recarga mediante la realización de análisis isótopos (O^{18} y deuterio),
- 12.º determinación del tiempo de residencia del agua en el acuífero mediante análisis isotópicos (tritio o el trazador que resulte más idóneo),
- 13.º la relación existente entre la naturaleza del terreno y la naturaleza y el tipo de mineralización y
- 14.º las medidas de protección del manantial y zona circundante contra la contaminación, necesarias para la correcta protección cuantitativa y cualitativa del manantial o captación subterránea. En concreto deberá delimitarse la poligonal que define el perímetro de protección mediante coordenadas UTM.

3) Normas aplicables a los análisis y estudios físicos, químicos y fisicoquímicos: Deberá determinarse:

- 1.º el caudal del manantial,
- 2.º la temperatura del agua en los puntos de alumbramiento y la temperatura ambiente,
- 3.º la relación existente entre la naturaleza del terreno y la naturaleza y el tipo de mineralización,
- 4.º el residuo seco a 180 °C y 260 °C,
- 5.º la conductividad o la resistividad eléctrica, precisándose la temperatura a la que se haya efectuado la medición,
- 6.º la concentración de iones hidrógeno (pH),
- 7.º los aniones y cationes,
- 8.º los elementos no ionizados,
- 9.º los oligoelementos,
- 10.º la radiactividad en los puntos de alumbramiento y
- 11.º la toxicidad de determinados componentes del agua, teniendo en cuenta los límites fijados a este respecto para cada uno de ellos.

4) Normas aplicables a los análisis microbiológicos del agua en los puntos de alumbramiento: Dichos análisis deberán incluir lo siguiente:

- 1.º demostración de la ausencia de parásitos y de microorganismos patógenos,
- 2.º recuento total de microorganismos revivificables indicativos de contaminación fecal:

ausencia de «*Escherichia coli*» y otros coliformes en 250 mililitros a 37 °C y 44,5 °C,
ausencia de estreptococos fecales en 250 mililitros,

ausencia de anaerobios sulfito reductores esporulados en 50 mililitros y

ausencia de «*pseudomonas aeruginosa*» en 250 mililitros.

- 3.º recuento total de microorganismos revivificables por mililitro de agua:

incubados entre 20 °C y 22 °C durante setenta y dos horas en placas de agar e
incubados a 37 °C durante veinticuatro horas en placas de agar.

5) Normas aplicables a los análisis clínicos y farmacológicos:

- 1.º Estos análisis se efectuarán con métodos científicamente reconocidos y deberán adaptarse a las características propias del agua mineral natural y a sus efectos en el organismo humano (diuresis, funciones gastrointestinales, compensación de carencia de sustancias minerales, etc.).

- 2.º La comprobación de la constancia y de la concordancia en gran número de observaciones clínicas podrá sustituir, en su caso, a los análisis a los que hace referencia el punto anterior. Estos mismos análisis podrán ser sustituidos por exámenes clínicos cuando la constancia y la concordancia de un gran número de observaciones permitan obtener los mismos resultados.

I.8.5. Manipulaciones permitidas y prohibidas

- 1) Se permite la separación de elementos naturales inestables, tales como los compuestos de azufre y hierro, por filtración o decantación, precedida, en su caso, de oxigenación, siempre que dicho tratamiento no tenga por efecto modificar la composición de aquellos constituyentes del agua que le confieren sus propiedades esenciales.

- 2) Se permite la separación de los compuestos de hierro, manganeso y azufre, así como el arsénico, en determinadas AMN y de manantial por aire enriquecido con Ozono, a condición de que el tratamiento no altere la composición del agua en lo que respecta a aquellos componentes esenciales que confieren a esta sus propiedades.

La aplicación del tratamiento con aire enriquecido con ozono debe ser objeto de una notificación previa a las autoridades sanitarias competentes para garantizar que:

- La utilización de dicho tratamiento se justifica por la composición del agua en compuestos de hierro, manganeso y azufre, así como de arsénico.
- El operador adoptará todas las medidas necesarias para garantizar la eficacia y la inocuidad del tratamiento y para permitir su control por las autoridades sanitarias competentes.

En todo caso, la técnica con aire enriquecido con ozono deberá cumplir las siguientes condiciones:

- a) Que la técnica no modifique la composición analítica en lo que se refiere a sus componentes mayoritarios y aquellos que caractericen el agua.
- b) Que el AMN antes del tratamiento respete los criterios microbiológicos definidos en las especificaciones microbiológicas y parasitológicas definidas anteriormente.
- c) Que la técnica no origine subproductos que puedan presentar un riesgo para la salud pública o con una concentración superior a los límites máximos establecidos. Estos límites máximos son los siguientes:

Tabla I.6. Límites máximos para los residuos de tratamiento de las aguas minerales naturales y de manantial con aire enriquecido con Ozono

Residuos de tratamiento	Límite µg/l
Ozono disuelto	50

Residuos de tratamiento	Límite µg/l
Bromatos	3
Bromoformas	1

- 3) Se permite la separación de fluoruros mediante alúmina, activada tal como está establecido en el Reglamento 115/2010 de la Comisión, de 9 de febrero de 2010, por el que se fijan las condiciones de utilización de alúmina activada para la eliminación de los fluoruros en las aguas minerales naturales y en las aguas de manantial.
- 4) Se permite la separación de otros componentes no deseados distintos a los enumerados anteriormente, siempre que dicho tratamiento no altere la composición del agua en lo que respecta a los componentes esenciales que confieren a esta sus propiedades y siempre que:
 - La técnica sea evaluada y controlada por las autoridades sanitarias competentes de las comunidades autónomas y se notifique a la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN).
 - La técnica se lleve a cabo sin riesgo sanitario alguno para el consumidor y esté suficientemente justificada tecnológicamente.
- 5) Se permite la eliminación total o parcial del anhídrido carbónico libre (CO₂) por procedimientos exclusivamente físicos.
- 6) Se permite la incorporación o reincorporación de anhídrido carbónico, siempre que este proceda de la misma capa freática o del mismo yacimiento o cumpla las especificaciones establecidas.
- 7) Se permite la utilización de nitrógeno como coadyuvante tecnológico (gas de envasado) en el agua mineral natural y el agua de manantial para asegurar la estabilidad de los envases.
- 8) Queda permitida la utilización de estas aguas en la fabricación de bebidas refrescantes analcohólicas.
- 9) Transportar el agua desde la captación a la planta de envasado por medios distintos de la conducción cerrada y continua.
- 10) La distribución del agua en envases que no sean los destinados al consumidor final.

- 11) Efectuar manipulaciones distintas a las autorizadas específicamente para cada tipo de aguas.
- 12) Efectuar tratamientos de desinfección, así como la adición de elementos bacteriostáticos o cualquier otro tratamiento cuya finalidad sea la desinfección o modificar el contenido en microorganismos de estas aguas.
- 13) Comercializar aguas procedentes del mismo manantial o captación subterránea, bajo distintas denominaciones comerciales.
- 14) El contenido de las fuentes de agua («cooler») no podrá ser redistribuido en ningún caso, directamente o mediante dispositivos dispensadores, en otros de menor capacidad destinados al consumidor final, ni se autorizarán prácticas de rellenado o reposición del contenido, debiendo renovarse mediante sustitución exclusivamente por otros íntegros y completos.

I.8.6. Etiquetado y publicidad

Al etiquetado de las aguas objeto de esta disposición le será de aplicación lo dispuesto en el Real Decreto 1334/1999, de 31 de julio, por el que se aprueba la Norma general de etiquetado, presentación y publicidad de los productos alimenticios, con las siguientes particularidades:

1. Denominación de venta:

a) Aguas minerales naturales: La denominación de venta será «Agua mineral natural» o las establecidas a continuación para los supuestos previstos en los apartados 5 y 6 del artículo 7. En dichos supuestos se utilizarán las siguientes denominaciones:

1.º «Agua mineral natural naturalmente gaseosa» o «agua mineral natural carbónica natural», para aquella cuyo contenido en anhídrido carbónico, una vez envasada, sea igual al que tuviere en el o los puntos de alumbramiento. El gas añadido para sustituir, en su caso, al liberado durante el proceso de envasado deberá proceder del mismo manantial.

2.º «Agua mineral natural reforzada con gas del mismo manantial», para aquella cuyo contenido en anhídrido carbónico, una vez envasada, sea superior al que tuviese en el o los puntos de alumbramiento. El gas añadido procederá del mismo manantial que el agua de que se trata.

3.º «Agua mineral natural con gas carbónico añadido», para aquella a la que se haya añadido anhídrido carbónico, no proveniente del mismo manantial que el agua de que se trata.

4.º «Agua mineral natural totalmente desgasificada», para aquella a la que se ha eliminado el gas carbónico libre por procedimientos exclusivamente físicos.

5.º «Agua mineral natural parcialmente desgasificada», para aquella a la que se ha eliminado parcialmente el gas carbónico libre por procedimientos exclusivamente físicos.

b) Aguas de manantial: La denominación de venta será «Agua de manantial», en forma destacada. En los casos de la eliminación total o parcial del anhídrido carbónico libre o la incorporación o reincorporación de anhídrido carbónico, se incluirán además las menciones «Gasificada» o «Desgasificada», según proceda.

2. Información obligatoria:

a) Se incluirá el nombre del manantial o captación subterránea y el lugar de explotación. En el caso de que la procedencia del agua sea nacional debe añadirse, además, el término municipal y provincia en la que se encuentra ubicado el manantial o captación subterránea.

b) En el caso de las aguas minerales naturales, se incluirá obligatoriamente la composición analítica cuantitativa que enumere sus componentes característicos.

c) Se deberá incluir información sobre los tratamientos de separación de los compuestos de hierro, manganeso y azufre, así como el arsénico, y de separación de fluoruros mediante alúmina, en el caso de que hayan sido efectuados.

Las aguas que hayan sido objeto de un tratamiento con aire enriquecido con ozono deberán llevar cerca de la composición analítica de componentes característicos la indicación «agua sometida a una técnica de oxidación autorizada con aire ozonizado».

Del mismo modo, las aguas que hayan sido sometidas a una técnica con alúmina activada deberán llevar cerca de la composición analítica de componentes característicos la indicación «agua sometida a una técnica de adsorción autorizada».

d) Las aguas minerales naturales cuya concentración de flúor sea superior a 1,5 mg/l deberán incluir en su etiquetado la indicación «contiene más de 1,5 mg/l de flúor: no adecuada para el consumo regular de los lactantes y niños menores de siete años». Esta indicación deberá figurar inmediatamente al lado de la denominación de venta y en caracteres claramente visibles.

Asimismo, las aguas minerales naturales que, de acuerdo con lo anterior, deban llevar una indicación en el etiquetado, deberán señalar el contenido final de flúor en la composición analítica de sus componentes característicos, tal como se señala en el apartado 2.b).

1.8.7. Métodos de análisis y toma de muestras

1. Sin perjuicio de lo dispuesto en el capítulo III del Reglamento (CE) n.º 882/2004, de 29 de abril de 2004, sobre los controles oficiales efectuados para garantizar la verificación del cumplimiento de la legislación en materia de piensos y alimentos y la normativa sobre salud animal y bienestar de los animales, los parámetros analizados deberán cumplir las especificaciones establecidas siguientes:

Especificaciones para el análisis de los parámetros

Los laboratorios en que se analicen las muestras deben tener un sistema de control de calidad de los análisis, para lo cual le será de aplicación la normativa vigente que le corresponda en cada caso, y que será comprobado periódicamente por una persona independiente del laboratorio que haya sido autorizada al efecto por la autoridad competente.

En relación con los siguientes parámetros, los resultados característicos que se especifican suponen que el método de análisis utilizado será capaz, como mínimo, de medir concentraciones iguales al valor del parámetro con la exactitud, precisión y límite de detección especificado (Tabla 1.7). Sea cual fuere la

sensibilidad del método de análisis empleado, el resultado se expresará empleando como mínimo la misma cantidad de decimales que para el valor paramétrico considerado en la parte B del apartado 1 (parámetros físico-químicos de las AMNs) y en las partes B (parámetros químicos de A. Manan.) y C (Parámetros indicadores de A. Manan.) del apartado 2 del anexo IV.

2. La realización de la toma de muestras por parte de los servicios oficiales de control seguirá lo establecido por el Real Decreto 1945/1983, de 22 de junio, por el que se regulan las infracciones y sanciones en materia de defensa del consumidor y de la producción agroalimentaria.

Tabla 1.7 Exactitud, Precisión y Límite de detección de los parámetros químicos

Parámetros	Exactitud Porcentaje en el valor paramétrico (nota 1)	Precisión Porcentaje en el valor paramétrico (nota 2)	Límite de detección Porcentaje del valor paramétrico (nota 3)	Condiciones	Notas
Aluminio	10	10	10		
Amonio	10	10	10		
Antimonio	25	25	25		
Arsénico	10	10	10		
Bario *.	25	25	25		
Benzo(a)pireno.	25	25	25		
Benceno	25	25	25		
Cadmio	10	10	10		
Cloruro	10	10	10		
Cromo	10	10	10		
Conductividad	10	10	10		
Cobre	10	10	10		
Cianuro	10	10	10		Nota 4.
Fluoruro	10	10	10		
Hierro	10	10	10		
Plomo	10	10	10		
Manganeso.	10	10	10		
Mercurio	20	10	20		
Níquel	10	10	10		
Nitrato	10	10	10		
Nitrito	10	10	10		
Oxidabilidad	25	25	10		Nota 5.
Plaguicidas	25	25	25		Nota 6.
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	25	25	25		Nota 7.
Selenio	10	10	10		
Sodio	10	10	10		
Sulfato	10	10	10		

* Sólo para las aguas minerales naturales:

Nota 1 (*): por exactitud se entiende el error sistemático y representa la diferencia entre el valor medio del gran número de mediciones reiteradas y el valor exacto.

Nota 2 (*): por precisión se entiende el error aleatorio y se expresa habitualmente como la desviación típica (dentro de cada lote y entre lotes) de la dispersión de resultados en torno a la media. Se considera una precisión aceptable el doble de la desviación típica relativa.

(*) Estos términos se definen con mayor detalle en la norma ISO 5725:

Nota 3: el límite de detección es, ya sea el triple de la desviación típica relativa dentro del lote de una muestra natural que contenga una baja concentración del parámetro, o bien el quintuplo de la desviación típica relativa dentro del lote de una muestra en blanco.

Nota 4: el método debe determinar el cianuro total en todas las formas.

Nota 5: la oxidación deberá efectuarse durante diez minutos a 100 °C en condiciones de acidez utilizando permanganato.

Nota 6: los resultados característicos se aplican a cada uno de los plaguicidas y dependerán del plaguicida que se trate.

Nota 7: los resultados característicos se aplican a cada una de las sustancias especificadas al 25 % del valor paramétrico en el anexo IV.

1.8.8. Autocontroles y registros de análisis

Con la periodicidad necesaria estimada por el envasador en atención a las características de la industria, y siempre que se detecten anomalías sanitarias, se efectuará el correspondiente estudio de los posibles puntos de riesgo causantes de contaminaciones, sometiendo a control periódico los factores estimados convenientes para evitar aquellas.

Si durante la explotación se comprobara que el agua estuviera contaminada y no poseyera los parámetros y las características microbiológicas y químicas indicadas anteriormente, la persona física o jurídica que explote el manantial o la industria deberá interrumpir de inmediato la actividad de envasado hasta que no se haya eliminado la causa de contaminación y el agua resulte conforme a las características ya definidas.

Los correspondientes controles analíticos incluirán como mínimo las siguientes determinaciones en los periodos máximos citados:

- Al menos cada 5 años, el agua de los puntos de emergencia deberá ser controlada mediante un análisis completo fisicoquímico y de posibles contaminantes, de acuerdo con lo expuesto en las “especificaciones químicas” del punto 3 (Tabla I.6.).
- Al menos trimestralmente, deberá realizarse un análisis de todas las determinaciones microbiológicas previstas aquí y las fisicoquímicas indicadoras de posible contaminación, la conductividad, según lo dispuesto anteriormente (Tablas I.5. y I.8.), así como los componentes mayoritarios y aquellos parámetros que caractericen a dicha agua.

Tabla I.8. Parámetros y valores paramétricos microbiológicos

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO
Escherichia Coli (E-coli)	0/250 ml
Enterecocos	0/250 ml
Pseudomonas Aeruginosa	0/250 ml
Recuento de colonias a 22°C/incubación 72 horas	100/ml
Recuento de colonias a 37°C/incubación 24 horas	20/ml
Clostridios sulfito reductores	0/50 ml

- En cada jornada laboral deberán realizarse análisis sobre muestras de producto terminado que comprenderán, por lo menos, los parámetros indicadores de contaminación microbiológica.
- A efectos de control de calidad, se fijan los Parámetros Indicadores señalados más abajo (Tabla I.9.) , con las excepciones que se indican en el mismo:

Tabla I.9. PARÁMETROS INDICADORES

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO	UNIDAD
Aluminio	200	µg/L
Amonio	0,50	mg/L
Cloruro *	250	mg/L
Clostridium Perfringens (incluidas esporas)	0	nº/100 ml
Color	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	
Conductividad **	2.500	µS/cm a 20°C
Conc.iones Hidrógenos, pH	>6,5 y < 9,5	Unidades de pH
Hierro *	200	µg/L
Manganeso	50	µg/L
Olor	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	
Oxidabilidad	5,0	mg/L de O2
Sulfato *	250	mg/L
Sodio *	200	mg/L
Sabor	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	
Recuento de colonias a 22 °C y a 37 °C	Sin cambios anómalos	
Bacterias coliformes	0	nº/250 ml

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO	UNIDAD
Carbono Orgánico total	Sin cambios anómalos	
Turbidez	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	

* Excepto en aguas minerales naturales.

** No se aplicará a las aguas minerales naturales y aguas de manantial carbónicas en origen.

I.9. TÉCNICAS DE TRATAMIENTO E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

I.9.1. Aspectos generales

Dado el gran número de determinaciones realizadas y criterios aplicados en el estudio de los resultados obtenidos, en el presente trabajo se han empleado diversas técnicas matemáticas para el tratamiento e interpretación de resultados.

Se han empleado tanto la estadística simple para el establecimiento de criterios de evaluación de los distintos ensayos realizados como Técnicas de Análisis Multivariante o Método de Reconocimiento de Patrones para tratar de establecer unos modelos de comportamiento de los sistemas estudiados (Miller, J.N., Miller, J.C., 1993).

Estas técnicas forman parte de la Quimiometría, que es la disciplina química que emplea los métodos matemáticos y estadísticos para diseñar o seleccionar procedimientos óptimos y experimentos, así como proporcionar un máximo de información química a partir de los datos químicos.

A lo largo del presente apartado se describen las técnicas estadísticas empleada para la realización de los distintos estudios, comenzando con las herramientas más básicas utilizadas para obtener un conocimiento general del sistema objeto del estudio, para describir posteriormente los tests no-paramétricos y los estudios de correlación y finalmente las herramientas correspondientes a la estadística multivariante. En el presente trabajo de investigación se han realizado igualmente diversas clasificaciones hidroquímicas en base a diversos criterios.

I.9.2. Técnicas de Análisis Estadístico Elemental

Se han realizado medidas de variabilidad o dispersión de los datos (describen el grado en que los valores no son iguales o en como varían entre sí y cuyos valores serán grandes cuando los datos son muy heterogéneos y pequeños cuando los datos son muy homogéneos) y medidas de posición (describen la posición del grupo de datos con tendencia a agruparse alrededor de cierto punto y que representa un valor típico para describir o resumir todo el conjunto de datos).

Dos conjuntos de datos pueden diferir tanto en tendencia central como en dispersión o, pueden tener las mismas medidas de posición, pero diferir en términos de la variabilidad. Por ello, al analizar un conjunto de datos es insuficiente resumir los datos solo presentando medidas de tendencia, sino que los datos deben ser estudiados en términos de su dispersión para evitar sacar conclusiones falsas de los mismos.

Se describen a continuación los distintos parámetros estadísticos calculados para cada variable analítica (número de casos útiles, media, mediana, valor máximo, valor mínimo, desviación estándar, desviación estándar relativa, primer y tercer cuartil). A continuación se describen cada uno de estos parámetros.

- El número útil de casos (n) se define simplemente como el número de muestras en el cual ha sido determinada cada variable.
- Como medidas de posición tenemos el promedio o media aritmética y la mediana.
- La media aritmética o media (\bar{x}) es una medida informativa de la “tendencia central” de una variable (x) con n casos, definida matemáticamente mediante la siguiente expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

La debilidad de la media como representante del conjunto de datos es su susceptibilidad a valores extremos, ya que todas las observaciones intervienen en el cálculo de la media, de manera que la aparición de una observación extrema hará que la media se desplace en esa dirección. Al promediar estos datos, los resultados se vuelven dudosos como una descripción razonable

respecto a la tendencia central de los datos, por lo que se deben utilizar otras medidas de posición cuando se presenta este problema.

- La mediana también es una medida informativa de la “tendencia central”.

Para calcularla hay que ordenar los datos en forma ascendente, y si el tamaño de la muestra es un número impar, la mediana se representa con el valor numérico de observación ordenado $(n+1)/2$, pero si el tamaño de la muestra es un número par, la mediana se representa con la media de los dos valores centrales en el arreglo ordenado de los datos.

$$\frac{1}{2}n \text{ y } \frac{1}{2}n + 1, \text{ si } n \text{ es par.}$$

Siempre que está presente un valor extremo, es más apropiado utilizar la mediana que no es afectada por la presencia de estos, tal que todos los valores tienen igual importancia en su cálculo. Representa el valor del centro cuando las observaciones están ordenadas en forma ascendente, es decir, dispuestos en orden de magnitud; el 50% de las observaciones en conjunto de datos son menores o iguales a la mediana y el otro 50% de las observaciones son mayores o iguales a la mediana.

Entre las propiedades de la mediana, tenemos la ventaja de ser medida descriptiva, que no está afectada por las observaciones extremas, porque no depende de los valores que toma la variable que estudiamos sino del orden de las mismas, siendo adecuado su uso en distribuciones asimétricas. Es de cálculo rápido y de interpretación sencilla, es decir, la mediana de una variable discreta es siempre un valor de la variable que estudiamos, pero tiene un defecto, y es que tiene unas propiedades matemáticas complicadas, lo que hace que sea muy difícil de utilizar en inferencia estadística.

- Los parámetros máximo y mínimo se definen como el mayor y menor valor, respectivamente, alcanzados por la variable en un conjunto de datos. Es una medida de la variabilidad o dispersión de los datos, la amplitud o rango o recorrido, la expresión más sencilla de la dispersión (valor máximo – valor mínimo) donde se destaca los valores más extremos por lo que no influye en él la dispersión típica de los datos. Para muestras pequeñas el recorrido da tanta información de la variabilidad como otras medidas de variabilidad más

elaboradas. Como se utilizan solo los dos valores extremos, se desperdicia el resto de los datos, de manera que para muestras grandes se deben utilizar otras medidas de dispersión; además, el rango aumenta con el número de observaciones o bien se queda igual pero nunca disminuye.

- La desviación estándar, la varianza y el coeficiente de variación son también medidas de variabilidad o dispersión. La Varianza (s^2) es una medida de la dispersión de los valores de una distribución alrededor del valor medio. Se define como la media aritmética de los cuadrados de la diferencia entre los valores que toma la variable aleatoria y la media de la distribución.

Esta medida no tiene la misma magnitud que las observaciones, porque está elevado al cuadrado. Si quiere que la medida de dispersión sea de la misma dimensionalidad que las observaciones, bastará con tomar su raíz cuadrada.

- La Desviación estándar (DE) de un conjunto de datos representa la variabilidad de los datos muestrales y constituye nuestra estimación de la desviación estándar de la población. Para obtenerla bastará con tomar la raíz cuadrada de la varianza:

$$DE = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Las unidades de medición para s son las mismas que las de los datos originales. Por otra parte, la desviación estándar se utiliza para medir la variación promedio alrededor a la media aritmética.

La varianza y la desviación estándar son sensibles a la variación de cada una de las puntuaciones, es decir, si una puntuación cambia, cambia con ella la varianza, porque es función de cada una de las puntuaciones. Si se calculan a través de los datos agrupados en una tabla, dependen de los intervalos elegidos. Es decir, se comete cierto error en el cálculo de la varianza cuando los datos han sido resumidos en una tabla estadística mediante intervalos, en lugar de haber sido calculados directamente como datos no agrupados. No es recomendable el uso de ellas cuando tampoco lo sea el de la media como medida de tendencia central.

El Coeficiente de variación es una medida de variabilidad relativa, tal que expresa la magnitud de la desviación estándar como un porcentaje de la media. Se expresa como porcentaje en vez de las mismas unidades que los datos.

$$DER = \frac{DE}{\bar{x}} * 100$$

Se utiliza para comparar la variabilidad entre dos o más variables que se miden en diferentes unidades o cuya media es muy diferente.

Solo se debe calcular para variables con todos los valores positivos, ya que todo indicador de variabilidad es esencialmente no negativo; las observaciones pueden ser positivas o nulas, pero su variabilidad debe ser siempre positiva.

No es invariante ante cambios de origen, es decir, si a los resultados de una medida le sumamos una cantidad positiva, $b > 0$, para tener $Y = X + b$, la desviación estándar no es sensible ante cambios de origen, pero si la media.

Es invariante a cambios de escala, es decir, si multiplicamos X por una constante a , para obtener $Y = aX$.

- Reciben el nombre de cuantiles o percentiles los valores de las observaciones que dividen la distribución de éstas en k partes iguales. Hay pues r percentiles, desde $r=1$ a $k-1$. Al valor del percentil se le representa por $\tilde{x}_{r/k}$. Si $k=4$ los tres percentiles reciben el nombre de cuartiles. En las tablas de descriptiva se presentan los valores correspondientes al primer cuartil ($Q1 = \tilde{x}_{1/4} = \tilde{x}_{0,25}$), tercer cuartil ($Q3 = \tilde{x}_{3/4} = \tilde{x}_{0,75}$), percentil 98 ($P98 = \tilde{x}_{98/100} = \tilde{x}_{0,98}$), percentil 95 ($P95 = \tilde{x}_{95/100} = \tilde{x}_{0,95}$), percentil 90 ($P90 = \tilde{x}_{90/100} = \tilde{x}_{0,9}$), percentil 80 ($P80 = \tilde{x}_{80/100} = \tilde{x}_{0,8}$).

I.9.3. Representaciones gráficas Box & Whisker

La mediana, el primer y tercer cuartil y los valores extremos de la serie de datos es lo que en Análisis Exploratorio de Datos (Exploratory Data Analysis) recibe el nombre de “resumen de cinco números” (five-number summary) y su representación gráfica típica es el llamado Box and Whisker plot (Tukey, J. W., 1972), cuya traducción al español resulta un poco peregrina: “diagrama de caja y bigotes”. En su forma normal, este diagrama consiste en un rectángulo (la caja) con

dos líneas (los bigotes) que se extienden desde los lados opuestos de la caja, y una línea además en la caja que la cruza paralelamente a los lados opuestos.

Generalmente, los extremos de los bigotes corresponden al valor mínimo y máximo de los datos. Los lados de la caja desde donde salen los bigotes corresponden al primer y tercer cuartil y la línea (o punto en nuestro caso) que cruza la caja representa la mediana.

Se han realizado estas representaciones gráficas con objeto de poder visualizar e interpretar mejor los resultados. La Figura I.7 muestra un esquema de las representaciones de Box Plot realizadas:

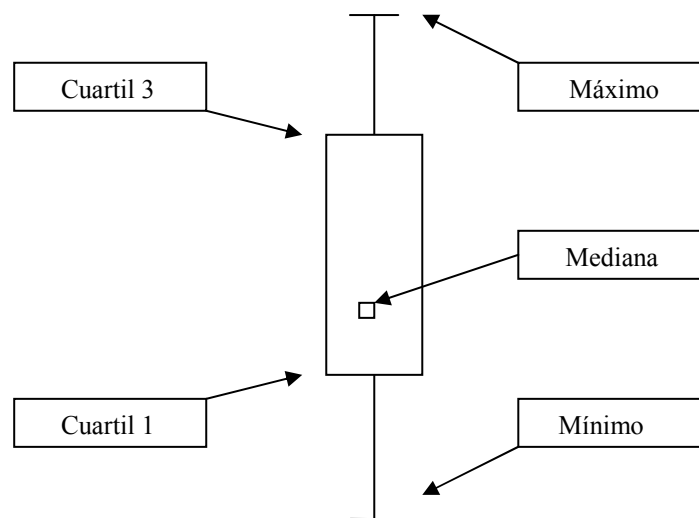


Figura I.7. Diagrama explicativo de las representaciones Box & Whisker

I.9.4. Tests no paramétricos

La mayor parte de los ensayos de significación suponen que los datos que se están examinando siguen la distribución normal (García, A.,1992). Esto es admisible en ciertas ocasiones teniendo en cuenta el teorema del límite central que muestra cómo una variable que se compone de otras muchas (que no tienen por qué estar normalmente distribuidas) presenta un comportamiento normal. Esta aproximación es tanto más cierta cuanto mayor es el tamaño de la muestra. En algunos casos, las distribuciones son esencialmente no normales, pudiendo expresarse aproximadamente por una distribución log-normal.

Cuando los datos a tratar son las concentraciones de los distintos analitos en la naturaleza, se observa en la mayoría de los casos que la distribución de estos es no normal. En este caso necesitamos aplicar ensayos estadísticos para tratar datos que pueden no estar normalmente distribuidos, se trata de métodos que no hacen suposiciones sobre la forma de distribución de los datos, los métodos no paramétricos (Gregory W. Corder, Dale I. Foreman., 2011). En la estadística no paramétrica la medida de la tendencia central de un conjunto de datos es la mediana. Estos ensayos serán utilizados en distintos estudios, en los cuales el objetivo sea determinar la existencia de diferencias significativas para unas variables determinadas en dos conjuntos de datos.

Vamos a considerar a continuación algunos ensayos de significación no paramétricos, pero antes hemos de introducir el concepto de rango (del Moral Ávila, M.J., Tapia, J.M., 2006) de una muestra aleatoria de datos. Sean x_1, x_2, \dots, x_n una serie de datos cuya escala de medida es al menos ordinal. El rango r_i de la observación x_i es el número que ocupa esta observación en la muestra ordenada por orden creciente:

$$x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)} \quad x_{(r_i)} = x_i$$

A veces, cuando dos o más observaciones de una muestra se repiten, se les asigna como rango, la media aritmética de los rangos que les corresponderían si difiriesen ligeramente.

- **Ensayo de los Rangos Signados de Wilcoxon**

Este ensayo requiere que la distribución sea simétrica y se emplea para contrastar valores centrales de dos series de muestras, así como datos emparejados^{21, 22} (James E. De Muth., 2006; Olive Jean Dunn, Virginia A. Clark, 2009). La hipótesis nula es que las medianas de los dos conjuntos de datos $\{x_i\}$, $\{y_i\}$ del mismo tamaño son iguales ($H_0: \tilde{x}_{0,50} = \tilde{y}_{0,50}$) o que las diferencias entre valores apareados $D_i = x_i - y_i$ no son significativas ($H_0: x_i \equiv y_i$).

Se procede definiendo dos variables aleatorias auxiliares:

$$D_i = |x_i - y_i| \quad \text{y} \quad S_i = \text{signo}(x_i - y_i) \quad \forall i=1 \quad (S_i \text{ puede ser } +1 \text{ o } -1)$$

Llamando r_i al rango de D_i una vez que el conjunto $\{D_i\}$ ha sido ordenado, los estadísticos que se utilizan son W^+ ó W^- , el valor de la suma de los rangos de las diferencias positivas o negativas respectivamente. Por este motivo se llama ensayo de los rangos signados.

$$W^+ = \sum_{\forall S_i=1} S_i r_i \quad \text{o} \quad W^- = \sum_{\forall S_i=-1} S_i r_i$$

$W^+ - W^-$ = número total de diferencias (positivas y negativas) = suma de todas las diferencias = $n(n+1)/2$.

Basta emplear uno de ellos, generalmente se usa W^+ . La regla de decisión en el caso de ensayos de dos colas (hipótesis alternativa $H_1: x_i \neq y_i$) es de aceptar la hipótesis nula si W^+ pertenece al intervalo $(W_{1-\alpha/2}, W_{\alpha/2})$. Para ensayos de una cola ($H_1: x_i > y_i$ ó $x_i < y_i$), se acepta la hipótesis nula si W^+ entra dentro del intervalo $(0, W_\alpha)$. En resumen:

Se acepta H_0 si

$$W^+ \in (W_{1-\alpha/2}, W_{\alpha/2}) \quad (\text{dos colas})$$

$$W^+ \in (0, W_{\alpha/2}) \quad (\text{una cola})$$

- **Ensayo de Wilcoxon-Mann-Whitney**

Este contraste, introducido primero por Wilcoxon en 1945, resultó ser equivalente al propuesto por Mann y Whitney dos años más tarde. La hipótesis nula es que las medianas de los dos conjuntos de datos independientes son iguales $(H_0: \tilde{x}_{0,50} = \tilde{y}_{0,50})$.

Sea $\{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ y $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$ dos muestras aleatorias simples. La idea del contraste consiste en medir las magnitudes de los valores y_i en relación con los x_i en la muestra conjunta $\{y_i\} \cup \{x_i\}$. En concreto, llamaremos

$$D_{ij} = \begin{cases} 1 & y_j < x_i & \forall i = 1, \dots, m \\ 0 & y_j > x_i & \forall j = 1, \dots, n \end{cases}$$

El estadístico U de este ensayo se define:

$$U = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n D_{ij}$$

como el número de y_j que preceden a cada x_i (si hay valores iguales se cuentan como 0,5). La regla de decisión para un nivel de significación α prefijado será la siguiente:

H_0 se acepta si $U \in (mn - U_{\alpha/2}, U_{\alpha/2})$ (dos colas)

H_0 se acepta si $U \in (0, U_{\alpha})$ (una cola)

El estadístico U_{α} puede estimarse fácilmente cuando m y n no son muy distintos ($m \approx n$) y ambos son mayores de 5 ($m, n > 5$), como

$$U_{\alpha} = \frac{mn}{2} + Z_{\alpha} \sqrt{\frac{mn(n+m+1)}{12}}$$

$$Z_{0,05} = 1,645$$

$$Z_{0,025} = 1,96$$

- Ensayo de Kolmogorov-Smirnov

Este contraste se emplea para ensayar la igualdad de dos poblaciones. En este caso la hipótesis nula es la igualdad de las funciones de distribución para los dos conjuntos de datos $f_x(x) = f_y(y)$.

Sean $\{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ y $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$ dos muestras aleatorias extraídas de las poblaciones anteriores. Representemos por $\hat{f}_x(x)$ y $\hat{f}_y(y)$ las funciones de distribución estimadas empíricas:

$$\hat{f}_x(z) = \frac{n^{\circ} de x_i \leq z}{m} \qquad \hat{f}_y(z) = \frac{n^{\circ} de y_i \leq z}{n}$$

Puesto que \hat{f}_x y \hat{f}_y son buenos estimadores de las funciones poblacionales f_x , f_y , utilizaremos para el contraste estadístico $\hat{D}_{m,n} = \max |\hat{f}_x - \hat{f}_y|$, rechazando la hipótesis nula cuando éste toma valores significativamente altos.

$H_0 : f_x = f_y$ y $H_1 : f_x \neq f_y$ para al menos un valor. Sólo se usa un ensayo de dos colas:

Se acepta H_0 si $\hat{D}_{m,n} < D_{m,n,\alpha}$

El método más eficaz para aplicar este ensayo es formar la muestra ordenada conjunta que englobe $\{x_i\}, \{y_j\}$, representada por $\{z_k\}$. La mayor diferencia $|\hat{f}_x(z_k) - \hat{f}_y(z_k)|$ será el valor de $\hat{D}_{m,n}$.

I.9.5. Estudio de correlaciones entre variables

En el presente trabajo de investigación se ha realizado también un estudio de correlaciones al objeto de detectar la existencia de relaciones entre distintas variables. Se han estudiado las correlaciones entre las parejas de variables: $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$, $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$, $\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ y Na^+ / K^+ . Como los valores extremos de las concentraciones de las variables, grandes o pequeñas, distorsionan mucho las correlaciones, se han eliminado en principio, una serie de muestras con valores de concentraciones extremas, que afectan de forma importante a la correlación que deseamos obtener. Para cada pareja de concentraciones de los iones o variables, hay que eliminar unos valores diferentes, aunque algunas veces coinciden, y el número de variables eliminadas también es diferente.

En el análisis surge la necesidad de determinar la relación entre las dos variables cuantitativas, es decir, determinar si las dos variables están correlacionadas, o lo que es lo mismo, si los valores de una variable tienden a ser más altos o más bajos para valores más altos o más bajos de la otra variable, poder

predecir el valor de una variable dado un valor determinado de la otra variable y valorar el nivel de concordancia entre los valores de las dos variables.

Una vez ajustada la recta de regresión a la nube de observaciones es importante disponer de una medida que mida la bondad del ajuste realizado y que permita decidir si el ajuste lineal es suficiente o se deben buscar modelos alternativos. Como medida de bondad del ajuste se utiliza el coeficiente de determinación, definido como sigue:

$$R^2 = \frac{scE}{scG} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

o bien

$$R^2 = 1 - \frac{scR}{scG} = 1 - \frac{n-2}{n-1} \frac{\hat{s}_R^2}{\hat{s}_Y^2}$$

<i>Suma de Cuadrados Global (scG)</i>	<i>Suma de Cuadrados Explicada (scE)</i>	<i>Suma de Cuadrados Residual (scR)</i>
$\underbrace{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}_{g.l. = n-1}$	$\underbrace{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}_{g.l. = 1}$	$\underbrace{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}_{g.l. = n-2}$
$=$		

Como $scE \leq scG$, se verifica que $0 \leq R^2 \leq 1$.

Este coeficiente de determinación mide la proporción de variabilidad total de la variable dependiente (Y) respecto a su media que es explicada por el modelo de regresión. Es usual expresar esta medida en tanto por ciento, multiplicándola por cien.

Por otra parte, teniendo en cuenta que $\hat{y}_i - \bar{y} = \hat{\alpha}_1(x_i - \bar{x})$, se obtiene

$$R^2 = \frac{s_{XY}^2}{s_X^2 s_Y^2}$$

Dadas dos variables aleatorias cualesquiera X e Y, una medida de la relación lineal que hay entre ambas variables es el coeficiente de correlación definido por:

$$\rho = \frac{Cov(X, Y)}{\sigma(X) \sigma(Y)}$$

Donde $\sigma(X)$ representa la desviación típica de la variable X (análogamente para $\sigma(Y)$). Un buen estimador de este parámetro es el coeficiente de correlación lineal muestral (o coeficiente de correlación de Pearson), definido por

$$r = \frac{s_{XY}}{s_X s_Y} = \text{signo}(\hat{\alpha}_1) \sqrt{R^2}.$$

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

(Pita Fernandez S., 1997). Por tanto, $r \in [-1, +1]$. Este coeficiente es una buena medida de la bondad del ajuste de la recta de regresión. Evidentemente, existe una estrecha relación entre r y $\hat{\alpha}_1$ aunque estos estimadores proporcionan diferentes interpretaciones del modelo:

* r es una medida de la relación lineal entre las variables X e Y.

* $\hat{\alpha}_1$ mide el cambio producido en la variable Y al realizarse un cambio de una unidad en la variable X.

De las definiciones anteriores se deduce que:

$$s_{XY} = 0 \Leftrightarrow \hat{\alpha}_1 = 0 \Leftrightarrow r = 0.$$

Este coeficiente de correlación r tiene las siguientes características (Altman DA, 1997)

- El valor de r es independiente de cualquier unidad usada para medir las variables.
- El valor de r se altera de forma importante ante la presencia de un valor extremo, como sucede con la desviación típica. Ante estas situaciones conviene realizar una transformación de datos que cambia la escala de medición y modera el efecto de valores extremos (como la transformación logarítmica).

- c. El coeficiente de correlación mide solo la relación con una línea recta. Dos variables pueden tener una relación curvilínea fuerte, a pesar de que su correlación sea pequeña. Por tanto cuando se analicen las relaciones entre dos variables debemos representarlas gráficamente y posteriormente calcular el coeficiente de correlación.
- d. El coeficiente de correlación no se debe extrapolar más allá del rango de valores observados de las variables a estudio ya que la relación existente entre X e Y puede cambiar fuera del rango.
- e. La correlación no implica causalidad. La causalidad es un juicio de valor que requiere más información que un simple valor cuantitativo de un coeficiente de correlación (Pita Fernández S., 1996).

Este coeficiente r se puede calcular en cualquier grupo de datos, sin embargo la validez del test de hipótesis sobre la correlación entre las variables requiere en sentido estricto que las dos variables procedan de una muestra aleatoria de individuos y que al menos una de las variables tenga una distribución normal en la población de la cual la muestra procede (Altman DA, 1997).

El hecho de que la correlación sea fuerte no implica causalidad. Si elevamos al cuadrado el coeficiente de correlación obtendremos el coeficiente de determinación R^2 , que se suele expresar como tanto por ciento, y que nos indica que el tanto por ciento de la variabilidad en la variable Y se explica por la variable X, es decir, el error existente, puesto que el resto del porcentaje se ignora.

Es importante estudiar si r es significativo (estadísticamente distinto de cero) ya que ello implica que el modelo de regresión lineal es significativo. Para dicho cálculo se aplica un test basado en la distribución de la t de Student:

$$\text{Error estándar de } r = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}}$$

Si el valor del r calculado supera al valor del error estándar multiplicado por la t

de student con $n-2$ grados de libertad, diremos que el coeficiente de correlación es significativo, y diremos que el nivel de significación viene dado por la decisión que adoptemos al buscar el valor en la tabla de la t de student. Por ejemplo para 100 muestras, los grados de libertad son 98 y el valor de la t de student para una seguridad del 95% es de 1,660 y para un 99% de seguridad el valor es 2,364. Suponiendo para un valor de r de 0,736, el error estándar vale 0,068, en cuyo caso r es mayor que $0,068 \times 1,66$ y así podemos asegurar que el coeficiente de correlación es significativo ($p < 0,05$). Y si hacemos el mismo cálculo para el otro valor también resulta significativo ($p < 0,01$). Desafortunadamente la distribución de r es complicada pero para tamaños muestrales mayores que 30 su desviación típica es $\sigma(r) \simeq 1/\sqrt{n}$, y puede utilizarse la siguiente regla:

$$|r| > \frac{2}{\sqrt{n}} \Rightarrow r \text{ es significativo (con } \alpha = 0,05)$$

En la interpretación del coeficiente de correlación se debe tener en cuenta que:

- $r = \pm 1$ indica una relación lineal exacta positiva (creciente) o negativa (decreciente),
- $r = 0$ indica la no existencia de relación lineal estocástica, pero no indica independencia de las variables ya que puede existir una relación no lineal incluso exacta.
- valores intermedios de r ($0 < r < 1$ ó $-1 < r < 0$) indican la existencia de una relación lineal estocástica, más fuerte cuanto más próximo a $+1$ (ó -1) sea el valor de r . En estos casos se calcula el nivel de significación.

Por ejemplo para nuestro caso de 134 muestras, uno de los valores de r era 0,736, y el valor límite es 0,173. Luego el valor de r es significativo al ser mayor que el valor límite. O aplicando la tabla de t de Student anterior también resulta significativo, pues el error estándar de r vale 0,059, los grados de libertad son

132 (tomamos como límite 100 grados de libertad) y el valor de la tabla de la *t* de student para una seguridad del 95% es de 1,66 y para un 99% de seguridad es de 2,36. Luego $r = 0,736 > 1,66 \times 0,059 = 0,098$ o para 99% de seguridad resulta $r = 0,736 > 2,36 \times 0,059 = 0,139$, luego el coeficiente es significativo en ambos casos. O bien identificando la forma en que se asocian las dos variables cuantitativas continuas a partir del valor de *r* el cual está entre -1 y +1, por lo que se plantean las siguientes hipótesis estadísticas:

Hipótesis estadística nula: $H_0 \rightarrow r = 0$

Hipótesis estadística alterna: $H_a \rightarrow r \neq 0$

Como la hipótesis estadística nula H_0 significa que las dos variables no se asocian, el propósito de la prueba es evaluar la posibilidad de rechazar a dicha hipótesis, lo que ocurre cuando el valor de *r* es mayor que un valor crítico del coeficiente de correlación de Pearson que se encuentra en la tabla III.6, valores críticos de *r* para prueba unilateral según grados de libertad (*N*-2).

Se rechaza H_0 si el valor absoluto de *r* es mayor que el valor crítico de esta tabla, y si H_0 es rechazado se concluye que probablemente exista una real asociación entre la pareja de variables en estudio. Aunque esta prueba de análisis estadístico exige que la distribución de ambas variables deba ser semejante a la de la curva normal, y si esto no se cumple o que de entrada una o ambas variables sean discretas, la prueba alterna de análisis estadístico que se debe utilizar es la denominada de Spearman. Estudiar la significación estadística del coeficiente de correlación es, en definitiva, determinar si *r* es estadísticamente diferente de cero. Así mismo, puede obtenerse un intervalo de confianza para el coeficiente de correlación en la población.

Sin embargo, mientras que el valor del coeficiente de correlación de Pearson puede ser calculado para cualquier conjunto de datos, la validez del test de hipótesis sobre la correlación entre las variables requiere que al menos una de

ellas tenga una distribución normal en la población de la cual procede la muestra.

Para el cálculo del intervalo de confianza, se requiere además que ambas variables presenten una distribución normal. Aún bajo esta suposición, la distribución del coeficiente de correlación no será normal, pero puede transformarse para conseguir un valor de z que siga una distribución normal y calcular a partir de él su correspondiente intervalo de confianza (Altman D.G., 1991). Se suele considerar la transformación de Fisher:

$$z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r}{1-r}$$

$$\text{El error estándar de } z \text{ es} = \frac{1}{\sqrt{n-3}}$$

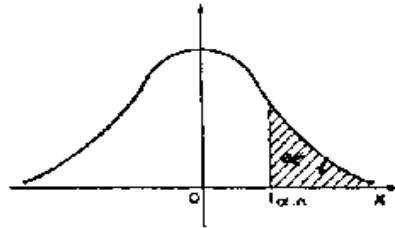
donde n representa el tamaño muestral. El 95% intervalo de confianza de z se calcula de la siguiente forma:

$$z1(\text{límite inferior}) = \frac{z-1,96}{\sqrt{n-3}}$$

$$z2(\text{límite superior}) = \frac{z+1,96}{\sqrt{n-3}}$$

Tras calcular los intervalos de confianza con el valor z debemos volver a realizar el proceso inverso para calcular los intervalos del coeficiente r $(e^{2z1}-1)/(e^{2z1}+1)$ a $(e^{2z2}-1)/(e^{2z2}+1)$. La constante 1,96 se obtiene de una tabla para una seguridad del 95% $(1-\alpha)$.

Tabla I.10. Distribución t de Student.



$\alpha/2$ gf	0,40	0,30	0,20	0,10	0,050	0,025	0,010	0,005	0,001	0,0005
1	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,258	0,535	0,863	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,255	0,529	0,851	1,303	1,648	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
50	0,255	0,528	0,849	1,298	1,676	2,009	2,403	2,678	3,262	3,495
60	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,232	3,460
80	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
500	0,253	0,525	0,842	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,106	3,310
∞	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

Tabla I.11. Valores críticos de la r de Pearson para una prueba unilateral según grados de libertad (N-2)

N - 2	0.05	0.025	0.01	0.005
1	0.988	0.997	0.9995	0.9999
2	0.900	0.950	0.980	0.990
3	0.805	0.878	0.934	0.959
4	0.729	0.811	0.882	0.917
5	0.669	0.754	0.833	0.874
6	0.622	0.707	0.789	0.834
7	0.582	0.666	0.750	0.798
8	0.549	0.632	0.716	0.765
9	0.521	0.602	0.685	0.735
10	0.497	0.576	0.658	0.708
11	0.476	0.553	0.634	0.684
12	0.458	0.532	0.612	0.661
13	0.441	0.514	0.592	0.641
14	0.426	0.497	0.574	0.623
15	0.412	0.482	0.558	0.606
16	0.400	0.468	0.542	0.590
17	0.389	0.456	0.528	0.575
18	0.378	0.444	0.516	0.561
19	0.369	0.433	0.503	0.549
20	0.360	0.423	0.492	0.537
21	0.352	0.413	0.482	0.526
22	0.344	0.404	0.472	0.515
23	0.337	0.396	0.462	0.505
24	0.330	0.388	0.453	0.496
25	0.323	0.381	0.445	0.487
26	0.317	0.374	0.437	0.479
27	0.311	0.367	0.430	0.471
28	0.306	0.361	0.423	0.463
29	0.301	0.355	0.416	0.456
30	0.296	0.349	0.409	0.449
35	0.275	0.325	0.381	0.418
40	0.257	0.304	0.358	0.393
45	0.243	0.288	0.338	0.372
50	0.231	0.273	0.322	0.354
60	0.211	0.250	0.295	0.325
70	0.195	0.232	0.274	0.302
80	0.183	0.217	0.256	0.283
90	0.173	0.205	0.242	0.267
100	0.164	0.195	0.230	0.254

I.9.6. Técnicas de Reconocimiento de Patrones

I.9.6.1. Antecedentes bibliográficos

Como se dijo antes, la composición química del agua envasada es como la huella digital de cada fuente de agua natural. Esta composición depende de la naturaleza de las formaciones y el clima de suelos y rocas. Se puede esperar encontrar aguas similares en las zonas cercanas. Por ejemplo, Sipos et al., usaron la

evaluación sensorial, las respuestas de lengua electrónica y la composición química para diferenciar el origen geográfico de las aguas de manantial húngaras.

Algunos estudios se han centrado en la elaboración de perfiles de minerales de las aguas envasadas de diferentes países, como Camerún, Croacia, Hungría, Italia, Alemania, Turquía, España y Reino Unido. El perfil elemental de las aguas minerales es muy estable y por esta razón el uso de técnicas de reconocimiento de patrones basado en esta composición es una herramienta potencial para ser aplicado con fines de pruebas de la autenticidad y la adulteración. Este hecho ha sido explorado en el caso de las aguas de manantial brasileñas con 94-97% de las capacidades de predicción. Birke et al. (Birke et al., 2010) estudian la dependencia geográfica de las aguas envasadas alemanas de acuerdo con la composición de elementos mayoritarios y oligoelementos por medio del análisis de componentes principales (PCA). Güler aplica PCA y análisis cluster para caracterizar las aguas envasadas turcas de acuerdo con los componentes mayoritarios (Güler, 2007). Oyebog et al. (2012) usaron análisis factorial y análisis cluster para averiguar la relación entre la composición de las aguas y la composición de los suelos cerca de los manantiales y otros fenómenos de enriquecimiento superficial (Oyebog, Ako y Nkeng, 2012). Groselj et al., (2008) también estudiaron la relación entre la composición química de las aguas envasadas y su origen geológico, pero utilizando el enfoque de redes neuronales artificiales (ANN).

Si nos fijamos en la Península Ibérica, la mayoría de las fuentes de agua mineral natural envasada se distribuyen en cinco sistemas montañosos, tales como los Sistemas Béticos, Sistema Central, Sistema Ibérico, Cordillera Costero-Catalana y Macizo Galaico. Los Sistemas Béticos están situados en el sur y este de la Península Ibérica que va desde el oeste de Andalucía para la región de Murcia, así como el sur de Castilla la Mancha y Valencia. El Sistema Central es una cadena montañosa que separa las cuencas del Tajo y Duero, siendo los límites naturales de Castilla y León, al norte, y Castilla La Mancha, Madrid y Extremadura, en el sur. Las montañas de Sistema Ibérico cubren desde Burgos al norte de Valencia. Las montañas conocidas como Cordillera Costero-Catalana están situadas en paralelo a la costa de Cataluña. En el caso del Macizo Galaico, las montañas se distribuyen

desde el suroeste hacia el nordeste de Galicia, cogiendo algo de Asturias, Montes de León y Zamora.

Basado en la literatura citada (Sipos et al, 2012;. Souza et al, 2011), se puede esperar que las muestras de estas regiones podrían ser diferenciadas de acuerdo a su composición elemental. En este ámbito, las aguas minerales naturales españolas no se han estudiado en profundidad, aunque algunos trabajos de caracterización previos basados en composición de mayoritarios han sido realizadas por los autores (Gutiérrez, et al., 2012). En el presente trabajo de investigación se ha explorado la adecuación del perfil inorgánico y algunos parámetros no específicos de las aguas minerales españolas de los sistemas montañosos más arriba considerados para establecer modelos de clasificación.

Técnicas de reconocimiento de patrones, tales como el Análisis en Componentes Principales (PCA), el Análisis Discriminante Lineal por Pasos (SLDA) y Las Redes Neuronales Artificiales (ANN), se han utilizado para obtener modelos de clasificación adecuados.

Algunas referencias sobre aplicaciones de estas técnicas en estudios hidroquímicos son las siguientes: García, et al., (2011) estudiaron una comparación de los algoritmos de reconocimiento de patrones implementado en un microcontrolador para su uso en una lengua electrónica para el control de aguas potables; Güler, C., (2007) realizó un estudio de caracterización de las aguas embotelladas turcas utilizando reconocimiento de patrones; Oyebog et al., (2012) estudiaron sobre Características hidrogeoquímicas de algunas aguas envasadas de Camerún, investigados por análisis estadísticos multivariantes; Groselj et al., (2008) estudiaron la verificación del origen geológico de aguas minerales envasadas usando Redes neuronales artificiales; Sipos et al., (2012) usaron la discriminación de las aguas minerales por lengua electrónica, Evaluación Sensorial y Análisis Químico; Demetriades, A., (2010) realizó un estudio sobre el uso de la incertidumbre de medida en un esquema probabilístico para evaluar el cumplimiento del agua envasada con los estándares del agua potable; Astel et al., (2014) realizaron un estudio de caracterización de las aguas minerales envasadas comercializadas en Polonia utilizando análisis Cluster jerárquico; Lourenço et al., (2010) analizaron la

clasificación de las aguas envasadas minerales naturales y de manantial de Portugal usando Análisis en Componentes Principales.

I.9.6.2. Análisis en Componentes Principales

La aplicación del Análisis en Componentes Principales a nuestra matriz de datos, de las aguas minerales naturales, tiene como finalidad estudiar las agrupaciones que se producen de las distintas variables estudiadas, con objeto de simplificar la descripción del sistema.

Las muestras se denominan “casos” en el análisis multivariante, mientras que los parámetros determinados en las mismas se denominan “variables”. Por tanto, cada muestra o caso viene caracterizada por una serie de variables, formando cada fila de la matriz de datos, llamadas también vectores. Esta matriz de datos constituye el espacio dimensional sobre el que se trabaja.

El Análisis en Componentes Principales (Principal Component Analysis, (PCA), es un método de visualización de datos que tiene como principal objetivo, reducir el tamaño de la matriz de datos, manteniendo la mayor parte de la información contenida en las variables originales y eliminando la información redundante o sin relevancia.

Supongamos una matriz de datos multivariantes en la que se tienen c variables medidas para el conjunto total de muestras (casos). En muchas ocasiones, estas variables se presentan correlacionadas, con lo que ofrecen una información redundante. El PCA transforma las c variables originales en otros c nuevos ejes llamados Componentes Principales o PCs mediante un giro en el espacio de r dimensiones. Los nuevos ejes son ortogonales entre sí, con lo cual no están correlacionados entre sí, y son combinaciones lineales de las variables originales. Estos PCs se van a generar sucesivamente, de forma que el primero explica la mayor parte de la varianza de los datos y los siguientes explican cantidades decrecientes de la varianza residual. De esta forma, si sólo usamos los primeros Componentes Principales, podremos explicar la mayor parte de la varianza de los datos, reduciendo el número de variables necesarias para representar al conjunto de muestras (Lavine, B. K., 2000).

Las coordenadas de los datos en los nuevos ejes, Y, reciben el nombre de “scores”. Las variables se pueden expresar linealmente en función de los PCs y viceversa. Así:

$$x_{ij} = a_{i1}PC_{i1} + a_{i2}PC_{i2} + a_{i3}PC_{i3} + \dots + a_{ic}PC_{ic}$$

Los coeficientes a_{ik} se denominan “loadings” e indican la contribución del Componente Principal PC_k a la variable original. Por tanto, los PCs calculados son combinaciones lineales de las variables originales y pueden no tener sentido físico. Debido a que los primeros PCs contienen la mayor información sobre la variabilidad de los datos, siempre es posible descartar aquellos PCs que no contengan información significativa sobre los mismos mediante ensayos adecuados.

Algunos de los criterios utilizados para seleccionar el número adecuado de Componentes Principales son el Criterio de Kaiser, el Criterio de la proporción de la varianza explicada, el Criterio de las comunales, el Criterio de la función indicador de Malinowski, el Criterio de la función F y el Criterio de la validación cruzada. Los criterios que emplearemos en este trabajo son los siguientes:

- Criterio de Kaiser (Kaiser, H.F., 1960). Es uno de los más sencillos y más aplicados. Admite que los datos están autoescalados y considera componentes principales explicativos aquellos cuyos autovalores correspondientes son mayores que la unidad.
- Criterio de las comunales (Piggott, J.R., 1986). Según este método, nos quedamos con aquellos Componentes Principales cuyas comunales sean $\approx 0,8$, no escogiéndose nunca aquellos PCs que tengan menos de 0,6 de comunalidad. Como las variables originales suelen estar autoescaladas, $\text{var}(x_j)=1$. La fracción de varianza de la variable explicada por los f componentes principales se denomina comunalidad y su expresión es:

$$\text{COMUNALIDAD} = \sum_{k=1}^f \frac{a_{ik}^2}{\sum_{k=1}^f a_{ik}^2}$$

Cuanto más se aproxime a 1 la comunalidad, mejor vendrá descrito el sistema por los PCs escogidos.

I.9.6.3. Análisis Discriminante Lineal (LDA)

El análisis discriminante es una técnica estadística multivariante cuya finalidad es describir (si existen) las diferencias significativas entre g grupos de objetos ($g > 1$) sobre los que se observan p variables (variables discriminantes). Más concretamente, se comparan y describen las medias o medianas de las p variables clasificadoras a través de los g grupos. En estadística, un resultado es estadísticamente significativo cuando no es probable que haya sido debido al azar. Una "diferencia estadísticamente significativa" solamente significa que hay evidencias estadísticas de que hay una diferencia; no significa que la diferencia sea grande, importante, o significativa en el sentido estricto de la palabra. El nivel de significación de un test es un concepto estadístico asociado a la verificación de una hipótesis. En pocas palabras, se define como la probabilidad de tomar la decisión de rechazar la hipótesis nula cuando ésta es verdadera (decisión conocida como error de tipo I, o "falso positivo"). La decisión se toma a menudo utilizando el valor p (o p -valor): si el valor p es inferior al nivel de significación, entonces la hipótesis nula es rechazada. Cuanto menor sea el valor p , más significativo será el resultado. El nivel de significación es comúnmente representado por el símbolo griego α (alfa). Son comunes los niveles de significación del 0,05, 0,01 y 0,001. Si un contraste de hipótesis proporciona un valor p inferior a α , la hipótesis nula es rechazada, siendo tal resultado denominado 'estadísticamente significativo'. Cuanto menor sea el nivel de significación, más fuerte será la evidencia de que un hecho no se debe a una mera coincidencia (al azar).

En algunas situaciones es conveniente expresar la significación estadística como $1 - \alpha$. En general, cuando se interpreta una significación dada, se debe tomar en cuenta que, precisamente, está siendo probada estadísticamente. Diferentes niveles de α tienen distintas ventajas y desventajas. Valores pequeños de α otorgan mayor confianza en la determinación de la significación, pero hacen correr mayores riesgos de equivocarse al aceptar una hipótesis nula falsa (error de tipo II o "falso negativo"), con lo cual se pierde potencia de estudio. La elección de un nivel de α

inevitablemente envuelve un compromiso entre significación y potencia, y consecuentemente entre errores de tipo I y de tipo II.

En caso de que estas diferencias significativas existan, intentará explicar en qué sentido se dan y proporcionar procedimientos de asignación sistemática de nuevas observaciones con grupo desconocido a uno de los grupos analizados, utilizando para ello sus valores en las p variables clasificadoras (éstos sí, conocidos).

Podemos ver este procedimiento como un modelo de predicción de una variable respuesta categórica (variable grupo) a partir de p variables explicativas generalmente continuas (variables clasificatorias). Por poner algún ejemplo, podemos hablar del reconocimiento de formas, de texto, o del diagnóstico automático.

El Análisis discriminante lineal (LDA) es una generalización del discriminante lineal de Fisher, un método utilizado en las estadísticas, reconocimiento de patrones y aprendizaje automático para encontrar una combinación lineal de funciones que caracteriza o separa dos o más clases de objetos o acontecimientos. La combinación resultante puede ser utilizada como un clasificador lineal, o, más comúnmente, para la reducción de dimensionalidad antes de la clasificación posterior.

El Análisis Discriminante Lineal (LDA) fue la primera técnica de clasificación multivariante, desarrollada por Fisher en 1936 (Fisher RA, 1936). Es una técnica paramétrica probabilística, es decir, que se basa en la estimación de funciones de densidad de probabilidad multivariada que están completamente descrita por un número mínimo de parámetros, es decir, medias, varianzas y covarianzas. El LDA se basa en la hipótesis de que las distribuciones de densidad de probabilidad son normal multivariante con la misma dispersión y correlación entre variables dentro de todas las categorías bajo estudio. Esto significa que se toma la matriz de varianza-covarianza para ser el mismo para todas las categorías de muestra, mientras que los centroides son diferentes (ubicación diferente). En el caso de dos variables, la función de densidad de probabilidad es en forma de campana y sus líneas de

sección elíptica corresponden a valores de densidad de probabilidad iguales y se caracterizan por la misma distancia de Mahalanobis desde el centroide (Figura I.12 (A)). La región iso-probabilidad descrita por la ecuación de la distancia de Mahalanobis es un elipsoide en el caso de tres variables o un hiper-elipsoide en el caso de más de tres variables.

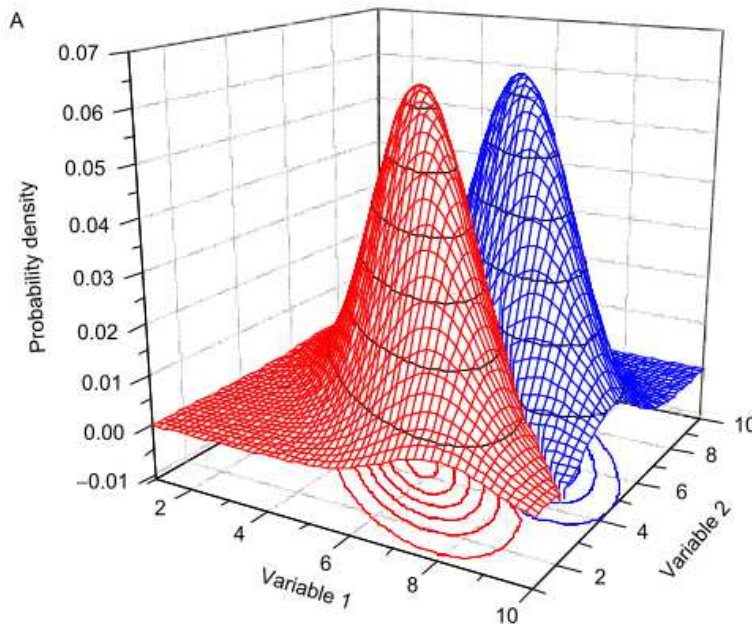


Figura I.12. (A) Distribuciones de probabilidad bivariadas

La distancia de Mahalanobis puede ser considerada como una distancia euclidiana modificada teniendo en cuenta la dispersión y la correlación que caracterizan a las variables medidas.

Debido a las hipótesis básicas que sustentan el LDA, las elipses de diferentes categorías poseen iguales excentricidades y orientaciones de los ejes: sólo difieren en su localización en el plano. Mediante la conexión de los puntos de intersección de cada par de elipses correspondientes (es decir, elipses representando el mismo nivel de confianza), una línea recta se identifica que corresponde al delimitador entre las dos clases (ver Figura I.12. (B)). Es por esta razón por la que esta técnica es referida como LDA.

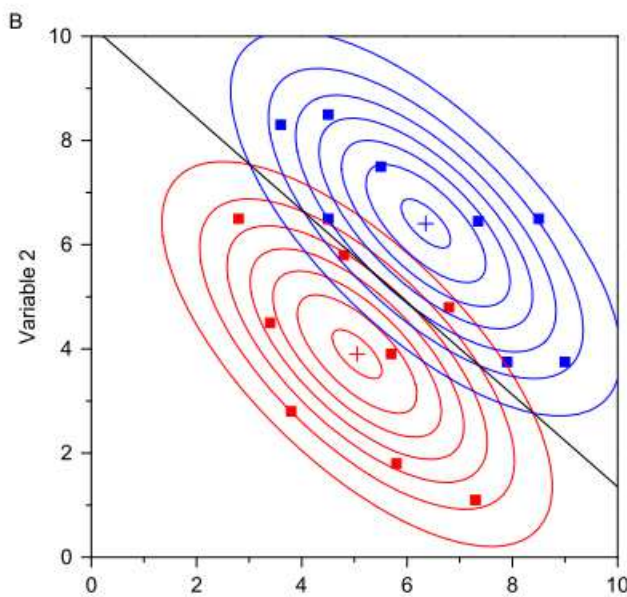


Figura I.12 (B) elipses de iso-probabilidad y delimitador QDA

El LDA está estrechamente relacionado con el análisis de la varianza (ANOVA) y el análisis de regresión, que también intenta expresar una variable dependiente como una combinación lineal de otras características o mediciones. (Fisher, R. A., 1936) (McLachlan, G. J., 2004). Sin embargo, ANOVA utiliza variables independientes categóricas y una variable dependiente continua, mientras que el análisis discriminante tiene variables independientes continuas y una variable dependiente categórica (p.e., la etiqueta de clase). (Debra Wetcher-Hendricks, 2011). La regresión logística y regresión probit son más similares a LDA que ANOVA, ya que también explican una variable categórica por los valores de las variables independientes continuas. Estos otros métodos son preferibles en aplicaciones en las que no es razonable suponer que las variables independientes se distribuyen normalmente, lo que es una suposición fundamental del método LDA.

El LDA también está estrechamente relacionado con el análisis en componentes principales (PCA) y el análisis factorial en que ambos buscan combinaciones lineales de variables que mejor explican los datos. (Martinez, A. M.; Kak, A. C., 2001). LDA intenta explícitamente modelar la diferencia entre los tipos de datos. PCA, por otra parte no tiene en cuenta cualquier diferencia en la clase, y el análisis factorial construye las combinaciones de características basadas en las diferencias en lugar de similitudes. El análisis discriminante es también diferente del análisis factorial en que no es una técnica de interdependencia: una distinción entre

las variables independientes y las variables dependientes (también llamado variables criterio) se debe hacer.

El LDA funciona cuando las mediciones realizadas en las variables independientes para cada observación son cantidades continuas. Cuando se trata de variables independientes categóricas, la técnica equivalente es el análisis de correspondencias discriminante. (Abdi, H., 2007) (Perriere, G.; & Thioulouse, J., 2003).

I.9.6.4. Redes Neuronales Artificiales (ANN)

I.9.6.4.1. Aspectos generales

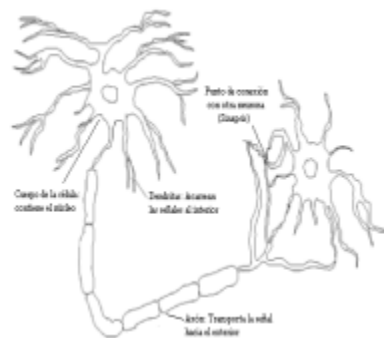
Existe actualmente una gran tendencia a establecer un nuevo campo de la computación que integraría los diferentes métodos de resolución de problemas que no pueden ser descritos fácilmente mediante un enfoque algorítmico tradicional. Estos métodos tienen su origen en la emulación de sistemas biológicos (Hilera, J.R. y Martinez, V.J., 2000). Se trata de una nueva forma de computación que es capaz de manejar las imprecisiones e incertidumbres de problemas relacionados con el mundo real (reconocimiento de formas, toma de decisiones, etc.). Para ello se dispone de un conjunto de metodologías como la Lógica Borrosa, el Razonamiento Aproximado, la Teoría del Caos y las Redes Neuronales, tema central de este documento.

Con las Redes Neuronales se busca la solución de problemas complejos, no como una secuencia de pasos, sino como la evolución de unos sistemas de computación inspirados en el cerebro humano, y dotados por tanto de cierta "inteligencia", los cuales no son sino la combinación de elementos simples de proceso (neuronas) interconectados, que operando de forma paralela en varios estilos, consiguen resolver problemas relacionados con el reconocimiento de formas o patrones, predicción, codificación, control y optimización entre otras aplicaciones.

Desde 1985 comenzaron a consolidarse los congresos más importantes como Neuronal Networks for Computing, la Neural Information Processing Systems, entre algunas otras. Actualmente, son numerosos los trabajos que se realizan y publican. Revistas como Neural Networks, Transactions on Neural Networks, entre otros, son

las encargadas de la publicación de los últimos avances (Kung, S. Y., 1993). El Departamento de Defensa de los Estados Unidos, la Sociedad Europea de Redes Neuronales son algunos de los ejemplos del resurgir de la investigación sobre redes neuronales.

La teoría y modelado de redes neuronales está inspirada en la estructura y funcionamiento de los sistemas nerviosos, donde la neurona es el elemento fundamental.



En general, una neurona consta de un cuerpo celular más o menos esférico, de 5 a 10 micras de diámetro, del que salen una rama principal, el axón, y varias ramas más cortas, llamadas dendritas (Hilera, J.R. y Martinez, V.J., 2000).

Una de las características de las neuronas es su capacidad de comunicarse. En términos generales las dendritas y el cuerpo celular reciben señales de entrada; el cuerpo celular las combina e integra y emite señales de salida. El axón transmite dichas señales a los terminales axónicos, que distribuyen información o un nuevo conjunto de neuronas, se calcula que en el cerebro humano existen del orden de 10^{15} conexiones.

Las señales que se utilizan son de dos tipos: eléctrica y química. La señal generada por la neurona y transportada a lo largo del axón es un impulso eléctrico, mientras que la señal que se transmite entre los terminales axónicos de una neurona y las dendritas de la otra es de origen químico.

Para establecer una similitud directa entre la actividad sináptica y la analogía con las redes neuronales artificiales podemos considerar: Las señales que llegan a la sinapsis son las entradas a la neurona; estas son ponderadas (atenuadas o simplificadas) a través de un parámetro, denominado peso asociado a la sinapsis correspondiente. Estas señales de entrada pueden excitar a la neurona (sinapsis con peso positivo) o inhibirla (peso negativo). El efecto es la suma de las entradas

ponderadas. Si la suma es igual o mayor que el umbral de la neurona, entonces la neurona se activa (da salida). Esta es una situación de todo o nada; cada neurona se activa o no se activa. La facilidad de transmisión de señales se altera mediante la actividad del sistema nervioso. Las sinapsis son susceptibles a la fatiga, deficiencia de oxígeno y la presencia de anestésicos, entre otro. Esta habilidad de ajustar señales es un mecanismo de aprendizaje.

Las redes neuronales artificiales (RNA) son modelos que intentan reproducir el comportamiento del cerebro. Como tal modelo, realiza una simplificación, averiguando cuáles son los elementos relevantes del sistema, bien porque la cantidad de información de que se dispone es excesiva o bien porque es redundante.

Se conoce como capa o nivel a un conjunto de neuronas cuyas entradas provienen de la misma fuente y cuyas salidas se dirigen al mismo destino. Las conexiones que unen a las neuronas que forman una RNA tiene asociado un peso, que es el que hace que la red adquiera conocimiento. En las redes monocapa se establecen conexiones laterales, cruzadas o autorrecurrentes entre las neuronas que pertenecen a la única capa que constituye la red. Las redes multicapas son aquellas que disponen de conjuntos de neuronas agrupadas en varios niveles o capas. Una forma de distinguir la capa a la que pertenece la neurona, consiste en fijarse en el origen de las señales que recibe a la entrada y el destino de la señal de salida.

El aprendizaje puede ser comprendido como la modificación de comportamiento inducido por la interacción con el entorno y como resultado de experiencias conduce al establecimiento de nuevos modelos de respuesta a estímulos externos. En el cerebro humano el conocimiento se encuentra en la sinapsis. En el caso de las RNA el conocimiento se encuentra en los pesos de las conexiones entre neuronas. Todo proceso de aprendizaje implica cierto número de cambios en estas conexiones. En realidad, puede decirse que se aprende modificando los valores de los pesos de la red.

I.9.6.4.2. Características de las redes neuronales

Existen cuatro aspectos que caracterizan una red neuronal: su topología, el mecanismo de aprendizaje, tipo de asociación realizada entre la información de entrada y salida, y la forma de representación de estas informaciones.

1. Topología de las Redes Neuronales. La arquitectura de las redes neuronales consiste en la organización y disposición de las neuronas formando capas más o menos alejadas de la entrada y salida de la red. En este sentido, los parámetros fundamentales de la red son: el número de capas, el número de neuronas por capa, el grado de conectividad y el tipo de conexiones entre neuronas.

2. Mecanismo de Aprendizaje. El aprendizaje es el proceso por el cual una red neuronal modifica sus pesos en respuesta a una información de entrada. Los cambios que se producen durante el proceso de aprendizaje se reducen a la destrucción, modificación y creación de conexiones entre las neuronas, la creación de una nueva conexión implica que el peso de la misma pasa a tener un valor distinto de cero, una conexión se destruye cuando su peso pasa a ser cero. Se puede afirmar que el proceso de aprendizaje ha finalizado (la red ha aprendido) cuando los valores de los pesos permanecen estables ($dw_{ij} / dt = 0$).

Un criterio para diferenciar las reglas de aprendizaje se basa en considerar si la red puede aprender durante su funcionamiento habitual, o si el aprendizaje supone la desconexión de la red.

Otro criterio suele considerar dos tipos de reglas de aprendizaje: las de aprendizaje supervisado y las correspondientes a un aprendizaje no supervisado, estas reglas dan pie a una de las clasificaciones que se realizan de las RNA: Redes neuronales con aprendizaje supervisado y redes neuronales con aprendizaje no supervisado. La diferencia fundamental entre ambos tipos estriba en la existencia o no de un agente externo (supervisor) que controle el aprendizaje de la red.

En las redes con aprendizaje supervisado el proceso de aprendizaje se realiza mediante un entrenamiento controlado por un agente externo (supervisor, maestro) que determina la respuesta que debería generar la red a partir de una entrada determinada. El supervisor comprueba la salida de la red y en el caso de que ésta no coincida con la deseada, se procederá a modificar los pesos de las

conexiones, con el fin de conseguir que la salida se aproxime a la deseada. Se consideran tres formas de llevar a cabo este tipo de aprendizaje:

- Aprendizaje por corrección de error: Consiste en ajustar los pesos en función de la diferencia entre los valores deseados y los obtenidos en la salida de la red; es decir, en función del error.
- Aprendizaje por refuerzo: Se basa en la idea de no indicar durante el entrenamiento exactamente la salida que se desea que proporcione la red ante una determinada entrada. La función del supervisor se reduce a indicar mediante una señal de refuerzo si la salida obtenida en la red se ajusta a la deseada (éxito=+1 o fracaso=-1), y en función de ello se ajustan los pesos basándose en un mecanismo de probabilidades.
- Aprendizaje estocástico: Este tipo de aprendizaje consiste básicamente en realizar cambios aleatorios en los valores de los pesos de las conexiones de la red y evaluar su efecto a partir del objetivo deseado y de distribuciones de probabilidad.

En las redes con aprendizaje no supervisado no se requiere influencia externa para ajustar los pesos de las conexiones entre neuronas. La red no recibe ninguna información por parte del entorno que le indique si la salida generada es o no correcta, así que existen varias posibilidades en cuanto a la interpretación de la salida de estas redes.

En algunos casos, la salida representa el grado de familiaridad o similitud entre la información que se le está presentando en la entrada y las informaciones que se le han mostrado en el pasado. En otro caso podría realizar una codificación de los datos de entrada, generando a la salida una versión codificada de la entrada, con menos bits, pero manteniendo la información relevante de los datos, o algunas redes con aprendizaje no supervisado lo que realizan es un mapeo de características, obteniéndose en las neuronas de salida una disposición geométrica que representa un mapa topográfico de las características de los datos de entrada, de tal forma que si se presentan a la red informaciones similares, siempre sean afectadas neuronas de salidas próximas entre sí, en la misma zona del mapa.

En general, en este tipo de aprendizaje se suelen considerar dos tipos:

- Aprendizaje Hebbiano: Consiste básicamente en el ajuste de los pesos de las conexiones de acuerdo con la correlación, así si las dos unidades son activas (positivas), se produce un reforzamiento de la conexión. Por el contrario cuando una es activa y la otra pasiva (negativa), se produce un debilitamiento de la conexión.
- Aprendizaje competitivo y cooperativo: Las neuronas compiten (y cooperan) unas con otras con el fin de llevar a cabo una tarea dada . Con este tipo de aprendizaje se pretende que cuando se presente a la red cierta información de entrada, solo una de las neuronas de salida se active (alcance su valor de respuesta máximo). Por tanto las neuronas compiten por activarse, quedando finalmente una, o una por grupo, como neurona vencedora

3. Tipo de asociación realizada entre la información de entrada y salida

Según los mecanismos de asociación hay dos tipos de redes neuronales: las redes heteroasociativas y las autoasociativas.

- Una red heteroasociativa podría considerarse aquella que computa cierta función, que en la mayoría de los casos no podrá expresarse analíticamente, entre un conjunto de entradas y un conjunto de salidas, correspondiendo a cada posible entrada una determinada salida. Existen redes heteroasociativas con conexiones feedforward, feedforward/feedback y redes con conexiones laterales. También existen redes heteroasociativas multidimensionales y su aprendizaje puede ser supervisado o no supervisado.
- Una red autoasociativa es una red cuya principal misión es reconstruir una determinada información de entrada que se presenta incompleta o distorsionada (le asocia el dato almacenado más parecido). Pueden implementarse con una sola capa, existen conexiones laterales o también autorrecurrentes, habitualmente son de aprendizaje no supervisado.

4. Representación de la información de entrada y salida. Las redes neuronales pueden también clasificarse en función de la forma en que se representan las informaciones de entrada y las respuestas o datos de salida.

- Así un gran número de redes, tanto los datos de entrada como de salida son de naturaleza analógica, cuando esto ocurre, las funciones de activación de las neuronas serán también continuas, del tipo lineal o sigmoidal.
- Otras redes sólo admiten valores discretos o binarios a su entrada, generando también unas respuestas en la salida de tipo binario. En este caso, las funciones de activación de las neuronas son de tipo escalón.
- Existe también un tipo de redes híbridas en las que las informaciones de entrada pueden ser valores continuos, aunque las salidas de la red son discretas.

I.9.6.4.3. Implementación y aplicaciones de las Redes Neuronales

En la búsqueda de sistemas inteligentes en general, se ha llegado a un importante desarrollo del software, dentro de esta línea se encuentran algunos de los neurocomputadores más conocidos. Un neurocomputador es básicamente un conjunto de procesadores conectados con cierta regularidad que operan concurrentemente. En la actualidad ya existen una serie de neurocomputadores comerciales destinados a la realización de redes neuronales (Kung, S. Y., 1993).

Por otro lado la realización de RNA puede llevarse a cabo por medio de uno o varios circuitos integrados específicos, para así poder obtener una estructura que se comporte lo más similar posible a como lo haría una red neuronal.

Otra tecnología que podría ser apropiada en la implementación de las redes neuronales es la tecnología electroóptica, con la ventaja de utilizar la luz como medio de transporte de la información, permitiendo la transmisión, masiva de datos.

La realización más simple e inmediata consiste en simular la red sobre un ordenador convencional mediante un software específico. Es un procedimiento rápido, económico, e instituible, pero su mayor desventaja radica en el hecho de que

se intentan simular redes con un alto grado de paralelismo sobre máquinas que ejecuten secuencialmente las operaciones. Valores intrínsecos de las redes neuronales no pueden obtenerse de esta forma.

Otro método es la realización de redes neuronales a través de arquitecturas orientadas a la ejecución de procesos con un alto de paralelismo, tales como redes de transputers, arquitecturas sistólicas, etc. Este método es una optimización del anterior, ya que el acelera el proceso, permitiendo una respuesta en tiempo real, pero el comportamiento real de la red sigue siendo simulado por una estructura ajena a la estructura intrínseca de una red neuronal.

Una tercera aproximación radicalmente distinta es la realización de redes neuronales mediante su implementación por uno o varios circuitos integrados específicos. Son los llamados chips neuronales. Las neuronas y las conexiones se emulan con dispositivos específicos, de forma que la estructura del circuito integrado refleja la arquitectura de la red. Se consigue de esta forma realizaciones que funcionan a alta velocidad, pero a costa de una pérdida notable de velocidad.

La comercialización de productos software es la forma más extendida para simular redes neuronales, debido a las ventajas citadas anteriormente. La diferencia entre los distintos productos software radica en aspectos tales como el tipo y el número de arquitecturas de red que soporta, velocidad de procesamiento, interfaz gráfica, exportación de código C para el desarrollo automático de aplicaciones, etc.

Algunos de los productos comerciales son: ANSim (DOS), ExpertNet (DOS, Windows), Neuralesk (Windows), Neuralworks Pro II/Plus (DOS, OS/2, UNIX, VMS), etc.

Las redes neuronales son una tecnología computacional emergente que puede utilizarse en un gran número y variedad de aplicaciones en casos muy diversos.

CAPÍTULO II. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

II.1. AGUAS MINERALES NATURALES ESTUDIADAS

II.1.1. Aspectos generales

El estudio realizado comprende las marcas de aguas envasadas del tipo minerales naturales que se comercializan en España y que se encuentran registradas en el Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE) DO C 2013/C 95/03. Se consideran también las aguas minero-medicinales que también se comercializan como aguas de bebida envasada por su interés como “agua de efectos medicinales por vía oral”.

Se han recogido un total de 132 marcas (muestras) de aguas minerales naturales envasadas, de las 161 que están registradas en el listado de AMNs reconocidas por los estados miembros de la comunidad europea. Esto representa un 80% de las marcas registradas en el Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE).

Se ha recogido también una muestra de agua potable preparada (agua que procede de manantial o captación y ha sido sometida a tratamiento físico-químico para que sea potable según RD 1799/2010) y otra de agua potable de la red de abastecimiento de la ciudad de Sevilla (RD 140/2003).

De cada una de las marcas de AMNs se ha recopilado información geográfica y otras características de interés.

II.1.2. Relación de marcas de AMNs estudiadas y características generales

En la Tabla II.1 se relacionan las 134 muestras de aguas que se han estudiado, con indicación del manantial de procedencia, el lugar del envasado, la Comunidad Autónoma a la que pertenece y la provincia de dicha comunidad. De esta manera podemos observar, según la Figura I.2 y Figura I.4 del capítulo I, la litología general de la zona en la que se encuentran los manantiales correspondientes de cada provincia y el tipo de acuíferos que se encuentran en dicha zona.

Tabla II.1. Relación de marcas de AMNs con indicación del manantial, lugar del envasado, Provincia y Comunidad Autónoma

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
AGUA DE ALBARCÍN	1	Manantial albarcín	Mananatial Montaña Nevada S.L., empresa reconocida con el sello de calidad Dr. Oliver Rodés, Guadix (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA
AGUA DE BETETA gas	2	Manantial de Fuente del Arca	En el manantial por Agua de Beteta S.A. Finca "la Colmenilla", Beteta (Cuenca). Para centros comerciales Carrefour, S.A., C/ Campezo 16, 28022 Madrid, 902 202000	CUENCA	CASTILLA LA MANCHA
AGUA DE BETETA	3	Mananatial Fuente del Arca	En el mananatial por AGUA DE BETETA S.A., Finca La Colmenilla, s/n, Beteta (Cuenca)	CUENCA	CASTILLA LA MANCHA
AGUA DE BRONCHALES	4	Manantial Bronchales 3, Teruel	paraje fuentecilla-Los callejones, por Agua de Bronchales, SA, paraje El Santo, 44367, Bronchales (Teruel)	TERUEL	ARAGÓN
AGUA DE CUEVAS	5	Manantial Fuente de Cuevas, Asturias	envasado por Aguas de Cuevas S.A., en el manantial, a 800 m de altitud, Aller (Asturias)	ASTURIAS	ASTURIAS
AGUA DE CHOVAR	6	Fuente Barranco Carbón	Chovar (Castellón)	CASTELLÓN	VALENCIA
AGUA DE SOUSAS	7	Manantial de Sousas II, Verín (Ourense)	por Euroinversiones Aguas de Sousas S.L.U., Verín (Ourense)	ORENSE	GALICIA
AGUA DEL ROSAL	8	Manantial Agua del Rosal, Calera y Chozas (Toledo)	por Basilio Rivera e Hijos S.A. para Comercial de Agua del Rosal, SL, ctra C.M. 4101, Calera y Chozas (Toledo)	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
AGUADOY	9	Manantial de Aguadoy, de la sierra de Gredos	envasado en el manantil Aguadoy, Calera y Chozas (Toledo), Fuente Arevallillo S.L., apartado de correos 56, 45600 Talavera de la Reina	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
AGUADOY gas	10	Manantial de Aguadoy, de la sierra de Gredos	envasado en el manantil Aguadoy, Calera y Chozas (Toledo), Fuente Arevallillo S.L., apartado de correos 56, 45600 Talavera de la Reina	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
AGUASANA	11	Manantial A Granxa/La Granja	envasada por Aguasana S.L., Belesar - Baiona (Pontevedra)	PONTEVEDRA	GALICIA
AIGUANEU	12	Manantial de Aiguaneu (Girona)	envasada en Espinelves (Girona) por Aigua del Monteseny S.A., para CAPRABO S.A. L'Hospitalet	GERONA	CATALUÑA
AIGUANEU Eroski	13	Manantial de Aiguaneu (Girona)	envasada en Espinelves (Girona) por Aigua del Monteseny S.A., para Eroski, Descampat La Serra s/n, 17405, Espinelves (Girona)	GERONA	CATALUÑA
ALZOLA	14	Manantial Alzola, Elgoibar (Guipuzcoa)	por Balenzategui S.A. Alzola-(Elgoibar) Guipuzcoa	GUIPUZCOA	PAIS VASCO
AQUA NEVADA	15	Aqua Nevada	por Aguas del Marquesado S.A. paraje El Tesorillo, Albuñan (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA
AQUABONA FONTOIRA	16	Manantial FONTOIRA	en el manantial Fontoira, por Aguas de Cospeito, SL, ctra Pino Km 1,2 Cospeito, 27377 Lugo	LUGO	GALICIA
AQUABONA FUEN MAYOR	17	Manantial La Fuenmayor	en el manantial, Aguas del Maestrazgo S.L, Fincqa la Mezquitilla s/n, Cañizar del Olivar, 44707 (Teruel)	TERUEL	ARAGÓN
AQUABONA SANTOLIN	18	Manantial de Santolín	en el manantial Santolín, Aguas de Santolín SA., C/Real s/n, Quintanaurria 09246 (Burgos)	BURGOS	CASTILLA Y LEÓN
AQUABONA PEÑA UMBRÍA	19	Peña Umbría	Requena (Valencia)	VALENCIA	VALENCIA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
AQUADEUS GAS	20	Manantial St. Michel	en la fuente St. Michel de Mourcairol, BP42 Les Aires, 34240 Lamalou Les Bains, Francia	LAMALOU LES BAINS	FRANCIA
AQUADEUS	21	Manantial Fuente Arquillo, en Laguna del Arquillo, Masegoso (Albacete). Paraje Natural Laguna del Arquillo.	por manantial Fuente Arquillo, crta. El Ballester-Hellín, Km 2, Robledo, Albacete Por Aquadeus S.L., Robledo (Albacete) y para la Despensa, Mora (Toledo)	ALBACETE	CASTILLA LA MANCHA
AQUADEUS DIA M.FUENTE ARQUILLO	22	Manantial Fuente Arquillo, en Laguna del Arquillo, Masegoso (Albacete). Paraje Natural Laguna del Arquillo.	por manantial Fuente Arquillo, crta. El Ballester-Hellín, Km 2, Robledo, Albacete Por Aquadeus S.L., Robledo (Albacete) y para DIA S.A., c/ Jacinto benavente, 2A, 28232, Las Rozas (Madrid)	ALBACETE	CASTILLA LA MANCHA
AQUADEUS LA DESPENSA	23	Manantial Fuente Arquillo, Masegoso (Albacete), Paraje Natural Laguna del Arquillo.	por manantial Fuente Arquillo, crta. El Ballester-Hellín, Km 2, Robledo, Albacete Por Aquadeus S.L., Robledo (Albacete)	ALBACETE	CASTILLA LA MANCHA
AQUADOMUS	24	Manantial Aquadomus, Saldaña (Palencia)	por Aguas Virgen del Valle S.L., C/ Subida Villalafuente, 5, 34100, Saldaña (Palencia)	PALENCIA	CASTILLA Y LEÓN
AQUAREL DE NESTLÉ Las JARAS	25	Manantial Las Jaras en Herrera del Duque (Badajóz)	envasada en la Fuente, Herrera del Duque (Badajoz). Para Aquarel Ibérica S.A., c/ Aragón, 210, 08011 Barcelona	BADAJÓZ	EXTREMADURA
AQUAREL DE NESTLÉ LOS ABETOS	26	Manantial Los Abetos, Arbucies (Gerona)	Embotellada en la Fuente, Los Abetos, Arbucies (Gerona)	GERONA	CATALUÑA
BEZOYA	27	Manantial Bezoya, Ortigosa del Monte (Segovia)	En el manantial Bezoya de Ortigosa del Monte (Segovia), por grupo Leche Pascual S.A., Ctra de Palencia, s/n, 09400, Aranda de Duero (Burgos)	SEGOVIA	CASTILLA Y LEÓN
BEZOYA TRESCASAS	28	Manantial Bezoya trescasas, Segovia	En el manantial bezoya de Trescasas, por grupo Leche Pascual S.A., Ctra de Palencia, s/n, 09400, Aranda de Duero (Burgos)	SEGOVIA	CASTILLA Y LEÓN

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
CABREIROÁ	29	Manantial Cabreiroá, Verín, Ourense (Galicia)	Por Aguas Cabreiroá, SA, Verín (Orense)	ORENSE	GALICIA
CABREIROÁ Carbónica Natura VIDRIO	30	Manantial Cabreiroá, Verín, Ourense (Galicia)	Por Aguas Cabreiroá, SA, estrada de cabreiroá s/n, 32600, Verín (Orense)	ORENSE	GALICIA
CALABOR	31	Balneario de Calabor	por Balneario y Aguas de Calabor S.L., Predalba de la Pradería (Zamora)	ZAMORA	CASTILLA Y LEÓN
CALDES DE BOÍ	32	Font del Bou (Lleida)	Barruera (Lleida)	LÉRIDA	CATALUÑA
CONDIS, MANAN.BALLANES	33	Manantial Ballanes, Arbucies, Girona	por Font Agudes S.A., para Condis, Montcada i reixac (Barcelona)	GERONA	CATALUÑA
CONDIS, MANAN.FONTCRISTALL	34	Manantial Fontcristall, Ribes de Freser, Girona	por Fontcristall S.A., Ribes de Freser, Girona para Condis, Montcada i Reixac (Barcelona)	GERONA	CATALUÑA
CORCONTE	35	Manantial Balneario de Corconte, Valle de Valdebezana (Burgos)	Valle de Valdebezana, Sencillo (Burgos). Marca propiedad de Agua y Balneario de Corconte S.A. Calderón de la Barca 10, 39002 Santander(Cantabria)	BURGOS	CASTILLA Y LEÓN
CORTES	36	Manantial de La Collara Fuente de La Collara, Penyagolosa	por Aguas de Cortés S.A., Cortes de Arenoso (Castellón)	CASTELLÓN	VALENCIA
DON PEPE - MONTALVO V	37	Manantial Montalvo V, Aldeatejada (Salamanca)	embotellada por agropecuaria Los Escudos S.L., Aldeatejada (Salamanca)	SALAMANCA	CASTILLA Y LEÓN
EL CAÑAR	38	Manantial el Cañar 2, Jaraba (Zaragoza)	por Cobecsa para Auchan Production,	ZARAGOZA	ARAGÓN

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
EL CAÑAR Buenola	39	Manantial el Cañar 2, Jaraba (Zaragoza)	por Cobecsa, envasada en el manantial El Cañar, Jaraba (Zaragoza)	ZARAGOZA	ARAGÓN
ESMIAGUA	40	PUEDE SER TELENO	por Lands y Building, SL, Via de la Plata s/n, 24764, Palacios de la Valduerna (León)	LEÓN	CASTILLA Y LEÓN
ESTRELLA I	41	manantial Estrella I, Arbúcies (Gerona)	por Miquel Alimentació Grup SAU, Pol. Empordà Internacional, 17469, Vilamalla, 972 527 000, www.miquel.es , w.gourmet-alimentacion.es	GERONA	CATALUÑA
ESTRELLA I Spar	42	manantial Estrella I, Arbúcies (Gerona)	para Balnear S.L., Riera Can Pahissa, 8, 08750, Molins de Rei (Barcelona), 933 683 750 y Fax 934 158 546	GERONA	CATALUÑA
ESTRELLA V	43	Manantial Estrella V, Arbúcies (Gerona)	por Miquel Alimentació Grup SAU, Pol. Empordà Internacional, 17469, Vilamalla, 972 527 000, www.miquel.es , w.gourmet-alimentacion.es	GERONA	CATALUÑA
EUROACQUA (agua de manantial)	44	Manantial Euroacqua, Arbúcies (Gerona)	para Balnear S.L., Riera Can Pahissa, 8, 08750, Molins de Rei (Barcelona), 933 683 750 y Fax 934 158 546	GERONA	CATALUÑA
FONT AGUDES DEL MONTSENY (BALLANES)	45	Manantial Ballanes, Arbúcies (Gerona)	para Font Agudes S.A., Pol. Palacagüina s/n, Arbúcies (Gerona)	GERONA	CATALUÑA
FONT DEL REGÁS Grupo Vichy Catalán	46	Manantial de Font del Regás, Arbúcies (Girona)	por Font del Regás SL., Afores s/n, 17401, Arbucies (Girona), w.fontdelregas.es	GERONA	CATALUÑA
FONT DEL SUBIRÁ	47	Ctra. De Sant Hilari Sacalm a El Subirá (Girona)	por C.E.A.M. S.L., Font "El Subirá", Osor (Girona), w.fontsubira.com, ceam@fontsubira.com	GERONA	CATALUÑA
FONT NATURA	48	Manantial de Font Natura, Loja (Granada)	por Parque La Presa, SA, Finca La Presa, Loja (Granada)- sierra de Loja (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
FONT NOVA DEL PLA	49	Manantial de Font del Pla Nova (Tarragona)	envasada del manantial por EXDEMA S.A., aiguamurcia (Tarragona)	TARRAGONA	CATALUÑA
FONT VELLA SACALM	50	Manantial Font Sacalm, Sant Hilari de Sacalm (Girona)	por Aguas Font Vella y Lanjarón S.A., Urgell 240, 08036 Barcelona, sociedad del grupo Danone, Barcelona	GERONA	CATALUÑA
FONT VELLA SIGUENZA	51	Manantial de Sigüenza, Sigüenza, Guadalajara	Aguas Font Vella y Lanjarón S.A. Barcelona del grupo Danone	GUADALAJARA	CASTILLA LA MANCHA
FONTAREL	52	Manantial El Pilar, pero pone M.Fontecelta, Céltigos s/n Sarriá Lugo	por Aguas El Pilar S.L., paraje de Plines s/n, 18300, Loja (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA
FONTAREL EROSKI M. EL PILAR	53	Manantial El Pilar	para Erosky por Aguas El Pilar S.L., paraje de Plines s/n, 18300, Loja (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA
FONTDALT	54	Manantial de Fontdalt (Tarragona)	Llaberia-Tivissa (Tarragona)	TARRAGONA	CATALUÑA
FONTDOR VIDRIO	55	Manantial de Sant Hilari de Sacalm, (Gerona)	envasada en la Fuente por Font D'Or S.A., Sant Hilari de Sacalm (Gerona)	GERONA	CATALUÑA
FONTDOR PET	56	Manantial de Sant Hilari de Sacalm, (Gerona)	envasada en la Fuente por Font D'Or S.A., CTRA Sant Hilari a Viladrau, Km 3,7, Sant Hilari de Sacalm (Gerona)	GERONA	CATALUÑA
FONTECABRAS Día	57	Manantial Fontecabras, Ctra de Calmarza, Km 1,2 Jaraba (Zaragoza)	por Manantiales de Piedra, SA - Villanueva de Gallego (Zaragoza)	ZARAGOZA	ARAGÓN
FONTECABRAS CcAliment	58	Manantial Fontecabras, Ctra de Calmarza, Km 1,2 Jaraba (Zaragoza), tfn 976 451315, fontecabras@fontecabras.es	por manantiales del piedra SA, polig.Indus. Villanueva, sector 4, Villanueva del Gallego ((Zaragoza)	ZARAGOZA	ARAGÓN

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
FONTECELTA GAS AUCHAN	59	Manantial de Fontecelta, Fontecelta, SA, Celtigos s/n, 27614, Sarriá (Lugo)	por Fontecelta, SA, Sarriá (Lugo). Para Auchan Production, Alcampo SA, Supermercados Sabeco SA, c/ Santiago de Compostela Sur, s/n, 28029 Madrid	LUGO	GALICIA
FONTECELTA AUCHAN	60	Manantial de Fontecelta, Fontecelta, SA, Celtigos s/n, 27614, Sarriá (Lugo)	por Fontecelta, SA, Sarriá (Lugo). Para Auchan Production, Alcampo SA, Supermercados Sabeco SA, c/ Santiago de Compostela Sur, s/n, 28029 Madrid	LUGO	GALICIA
FONTEIDE	61	Manantial Fonteide, Galería el mundo, La Orotava - S/C de Tenerife	por Agaus del Valle de la Protava SL., Camino Los Rechazos, 40, La Orotava (Santa Cruz de Tenerife)	TENERIFE	ISLAS CANARIAS
FONTER - Gas	62	Manantial Fonter, Amer (Girona)	por Aguas Font Vella y Lanajarón, SA, grupo Danone en Amer	GERONA	CATALUÑA
FONTXESTA	63	Manantial Fontxesta	envasada por Fonxesta S.L., Vega de Anzueros-Láncara (Lugo)	LUGO	GALICIA
FUENCISLA DIA GAS	64	Manantial Fuencisla, San Antonio de Requena (Valencia)	por Agua Mineral San Benedetto SAU, Camino del Pinarejo s/n, San Antonio de Requena (Valencia). Para DIA SA., Ctra de Andalucía, Km 12, Getafe (Madrid)	VALENCIA	VALENCIA
FUENSANTA	65	Fuensanta de Buyer	envasada en origen, por Aguas de Fuensanta SA, Balneario de Fuensanta, Nava (Asturias)	ASTURIAS	ASTURIAS
FUENTE DEL VAL	66	Manantial Fuente del Val 2	por Aguas de Mondariz, Fuente del Val, S.A.(Pontevedra)	PONTEVEDRA	GALICIA
FUENTE EN SEGURES	67	Manantial Fuente en Segures	Benasal (Castellón)	CASTELLÓN	VALENCIA
FUENTE LIVIANA SERRANÍA	68	Manantial Serranía I, Huerta del Marquesado (Cuenca)	por Gestión Fuente Liviana S.L., Huerta del Marquesado (Cuenca)	CUENCA	CASTILLA LA MANCHA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
FUENTE PINAR	69	Manantial Guadalvida, Villanueva del Arzobispo (Jaén)	por Explotaciones internacionales Acuíferas S.A., ctra del Tranco, Km 18, Villanueva del Arzobispo, 23330 (Jaén)	JAÉN	ANDALUCÍA
FUENTE PRIMAVERA GAS	70	Manantial Fuente Primavera, San Antonio de Requena (Valencia)	por Agua Mineral Natural San Benedetto SAU, Camino del Pinarejo s/n, San Antonio - Requena (Valencia)	VALENCIA	VALENCIA
FUENTE PRIMAVERA	71	Manantial Fuente Primavera, San Antonio de Requena (Valencia)	por Agua Mineral Natural San Benedetto SAU, Camino del Pinarejo s/n, San Antonio - Requena (Valencia)	VALENCIA	VALENCIA
FUENTE PRIMAVERA EL JAMÓN	72	Manantial Fuente Primavera, San Antonio de Requena (Valencia)	por Agua Mineral Natural San Benedetto SAU, Camino del Pinarejo s/n, San Antonio - Requena (Valencia), para Cash Lepe S.A., Ctra N- 341, Km 120,6, Lepe (Huelva).	VALENCIA	VALENCIA
FUENTE LAJARA gas	73	Manantial Fuentelajara	en el Manantial, Belvis de la Jara (Toledo)	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
FUENTEROR	74	Manantial de Fuenteror, Barranco Madrelagua, Teror Gran Canaria, Las Palmas	Por Aguas de Teror SA., Camino de la Fuente, 2, 35330, Teror Gran Canaria (Las Palmas), 902077177 Fax 928613241. w.aguasdeteror.com; fuenteagria@aguasdeteror.com	LAS PALMAS	ISLAS CANARIAS
FUENTES DE LEBANZA	75	La Cueva	envasado en el Valle de San Salvador, La Pernía, Agua Palentina S.A., San Salvador de Catamuda (Palencia)	PALENCIA	CASTILLA Y LEÓN
FUENTEVEVERA Consemur	76	Manantial Fuentevera Calera y Chozas (Toledo)	por Basilio Rivera e Hijos S.A., Ctra CM 4101 Km 21,500, Paraje Hinojosos de Abajo, 45080, Calera y Chozas (Toledo) para Miquel Alimentació Grup S.A.	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
FUENTEVEVERA Vivó	77	Manantial Fuentevera Calera y Chozas (Toledo)	por Basilio Rivera e Hijos S.A., Ctra CM 4101 Km 21,500, Paraje Hinojosos de Abajo, 45080, Calera y Chozas (Toledo)	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
INSALUS, Manan.Lizartza	78	Manantial de Lizartza (Guipuzcoa)-Insalus	agua de Insalus, SA, Kondeko Aldapa 5, 20400, Tolosa (Guipuzcoa)	GUIPUZCOA	PAIS VASCO

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
INSALUS CARBÓNICA	79			GUIPUZCOA	PAIS VASCO
LA IDEAL II con gas	80	Manantial La Ideal II (El Rapador), Valleseco (Las Palmas, Gran Canarias)	por Aguas Minerales de Fargas S.A. autovía G.C.-2 1km 3 Las Palmas de Gran Canarias, Fargas (Las Palmas)	LAS PALMAS	ISLAS CANARIAS
LA PAZ	81	El Ecijano, Manan. La Paz, Maarmolejo (Jaén)	por Agua La Paz S.L., Finca El Ecijano, ctra C. 420, Km 10, Marmolejo (Jaén), 953 517 560, Fax 953 517 528	JAÉN	ANDALUCÍA
LANJARÓN - FONTEFORTE GAS VIDRIO	82	Manantial Fonteforte, Lanjarón (Granada)	Envasado por Aguas Font Vella y Lanjarón S.A., Urgell, 240, 08036 (Barcelona), una sociedad del grupo Danone, en una reserva geológica, Humedal del Oso, Lanjarón (Granada). W.lanjaron.com. 902100334	GRANADA	ANDALUCÍA
LANJARÓN SALUD	83	Manantial Salud, Sierra Nevada, Lanjarón (Granada)	por Aguas Font Vella y Lanjarón, SA, Urgell, 240, 08036, (Barcelona), grupo Danone	VALENCIA	VALENCIA
LA SERRETA	84	Manantial La Serreta, Juncarejos s/n, La Font de la Figuera (Valencia)	en el manantial, La Font de la Figuera (Valencia)	GRANADA	ANDALUCÍA
LOS RISCOS	85	Manantiales de Extremadura, SA, Badajoz, Manantial Los Riscos de la Higüela	por Aguas del Soto----- S.L, Avda Santa Marina, 33, 06005, Badajóz. 924207471 y fax: 924 20--116. Agua de manantiales propios en Los Riscos de la Higuera, Alburquerque (Badajoz)	BADAJÓZ	EXTREMADURA
LUNARES	86	Agua de Lunares-El Cañar, Jaraba	envasada por COBECSA, Puente de la Vega s/n, Jaraba (Zaragoza)	ZARAGOZA	ARAGÓN
MALAVELLA gas	87	Manantial Malavella (Girona)	embotellado por Malavella S.A., Caldes de Malavella (Girona)	GERONA	CATALUÑA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
MANANTIAL SAN MILLÁN	88	Manantial San Millán	Torrecilla en Cameros (La Rioja), Mineraqua S.A. Crta Logroño Soria Km 296, E-26100, España	LA RIOJA	LA RIOJA
MONDARIZ	89	Manantial Mondariz IV, Balneario Mondariz, Pontevedra	por Aguas de Mondariz Fuente del Vall, S.L., Mondariz , Pontevedra	PONTEVEDRA	GALICIA
MONSSALUS	90	Manantial Monssalus	en manantial Monssalus por R.S.I.: 27.00002355/GR, Paraje El Tesorillo, Albuñan (Granada). Para Aguas Minerales del Sur S.L. Málaga	GRANADA	ANDALUCÍA
MONSSALUS AGUA VIDA	91	Manantial Monssalus	en manantial Monssalus por R.S.I.: 27.00002355/GR, Paraje El Tesorillo, Albuñan (Granada). Para Aguas Minerales del Sur S.L. Málaga	GRANADA	ANDALUCÍA
MONSSALUS ESTRELLA DE LAS NIEVES	92	Manantial Monssalus	en manantial Monssalus por R.S.I.: 27.00002355/GR, Paraje El Tesorillo, Albuñan (Granada). Para Aguas Minerales del Sur S.L. Málaga	GRANADA	ANDALUCÍA
MONTE PINOS	93	del Manantial Monte Pinos, Almazan (Soria)	envasada para el Corte Inglés por C. Navalpotro, SL, ctra de Soria, s/n, Almazan (Soria)	SORIA	CASTILLA Y LEÓN
MONTE PINOS gas ALIADA	94	del Manantial Monte Pinos, Almazan (Soria)	envasada para el Corte Inglés por C. Navalpotro, SL, ctra de Soria, s/n, Almazan (Soria)	SORIA	CASTILLA Y LEÓN
MONTE PINOS GAS VIDRIO	95	Manantial Monte Pinos, Almazán (Soria)	por C. Navalpotro, SL, ctra de Soria, s/n, Almazan (Soria)	SORIA	CASTILLA Y LEÓN
NATURA	96	Manantial Natura, Finca la Panderá, Los Villares (Jaén)	por Aguas Solan de Cabras , SA, Finca La Panderá s/n, Ctra Los Villares - Valdepeñas de Jaén, 23160, Los Villares (Jaén). 902170628. WA.SOLANDECABRAS.ES Y INFO@SOLANDECABRAS.COM	JAÉN	ANDALUCÍA
NEVAL	97	Manantial de Neval, Moratalla (Murcia)	por AGUAMUR, SL, Finca El Chopillo, Moratalla (Murcia)	MURCIA	MURCIA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
OROTANA	98	Manantial de Orotana, Artana (Castellón), en Sierra de Espadan	envasada en origen por Aguas de Orotana S.A.	CASTELLÓN	VALENCIA
PASCUAL NATURE CAMPORROBLES O SIETE VALLES	99	Manantial Camporrobles, Camporrobles (Valencia)	en el Manantial Camporrobles, envasado para Carrefour, siete valles	VALENCIA	VALENCIA
PASCUAL NATURE LOS BARRANCOS O SIETE VALLES	100	Manantial Los Barrancos, Ribera del Folgoso (León)	Por Aguas Minerales Siete Valles S.L. para Agua Mineral Nature S.L. Aranda de Duero (Burgos)	LEÓN	CASTILLA Y LEÓN
PEÑA CLARA	101	Manantial Riva Los Baños o Peñaclara	Torrecilla en Cameros (La Rioja), Mineraqua S.A. Crta Logroño Soria Km 296, E-26100, España	LA RIOJA	LA RIOJA
PEÑA CLARA GAS VIDRIO	102	Manantial de Peñaclara, Torrecilla en Cameros (La Rioja)	Mineraqua S.A., Ctra de Logroño Soria, Km 296, 941 460 029. w.penaclara.es	LA RIOJA	LA RIOJA
PINEO vidrio	103	Manantial Pineo (Lleida)	Naturquell S.A. Ctra. N260 Km 219 E 25719 Estamariu (Lleida)	LÉRIDA	CATALUÑA
RIBES AIGUA	104	manantial Fontaga, Ribes de Freser (Gerona)	por Fontaga S.A., ctra barcelona a Puigcerdá, Km 116,9, Ribes de Freser (Gerona), w.aiguaderibes.com	GERONA	CATALUÑA
ROCALLAURA	105	Agua de Rocallaura (Lleida)	por Agua de Rocallaura, S.L., Balneari - Afores s/n, Manantial de Rocallaura, Vallbona de les Monges (Lleida), w.aguaderocallaura.com y w.balneariderocallaura.cat	LÉRIDA	CATALUÑA
SAN ANDRÉS II AQUASERVICE	106	Manantial San Andrés II, paraje las Boizas, Cuadros (León)	por Zerep Carbonicas y aguas S.A., MANANTIAL San Andres II, Paraje Las Boizas, Cuadros (León) para Viva Aquaservice Spain, S.A.	LEÓN	CASTILLA Y LEÓN
SAN ANDRÉS II	107	Manantial San Andrés II, paraje las Boizas, Cuadros (León)	por Zerep Carbonicas y aguas S.A., MANANTIAL San Andres II, Paraje Las Boizas, Cuadros (León) para Viva Aquaservice Spain, S.A.	LEÓN	CASTILLA Y LEÓN

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
SAN ANTÓN II	108	Manantial San Anton II, Valleseco, Las Palmas de Gran Canarias	embotellado por Aguas Minerales de Fargas S.A. (Las Palmas), Autovia GC 2, Km 3, Gran Canarias Las Palmas.	LAS PALMAS	ISLAS CANARIAS
SAN JOAQUÍN ALIADA (C.I.)	109	Manantial Finca San Joaquin de Huelmos de Cañedo, Valdunciel (Salamanca)	Pedro y Cia Industrial Salmantina S.L. y para Corte Ingles, Madrid	SALAMANCA	CASTILLA Y LEÓN
SAN JOAQUÍN VIDAQUA	110	fotos	fotos	SALAMANCA	CASTILLA Y LEÓN
SAN NARCISO gas vidrio	111	Manantial San Narciso, en Caldes de Malavella (Girona)	Fontaga S.A. Ctra. Barcelona-Puigcerdá, Km 116,9, Ribes de Freser, 17534, Girona, w.sannarciso.com	GERONA	CATALUÑA
SANT ANIOL	112	Manantial Sant Aniol, pureza volcánica de la zona volcánica de la Garrotxa (Girona)	por Hijos de Jose Bassols S.A., Can Talleda s/n, 17154, Sant Aniol de Finestres (Girona), envasado en Agua de Sant Aniol	GERONA	CATALUÑA
SIERRA CAZORLA	113	Manantial Sierra Cazorla, Villanueva del Arzobispo (Jaén)	por Explotaciones Internacionales Acuíferas, SA, ctra del Tranco, Km 15,5, 23330, Villanueva del Arzobispo (Jaén)	JAÉN	ANDALUCÍA
SIERRA DE SEGURA Carrefour	114	Manan. Fuente Blanca, Soriuela del Guadalimar (Jaén)	para Centros Comerciales Carrefour S.A., C/Campezo, 16, 28022, Madrid, 902202000	JAÉN	ANDALUCÍA
SIERRA DEL ÁGUILA CcAliment	115	Manantial La Majuela, sierra del Águila, Cariñena (Zaragoza)	por Aguas Sierra del Águila S.A., Cariñena	ZARAGOZA	ARAGÓN
SIERRA DURCAL Aguavida	116	Manantial de Sierra Durcal, en el Parque natural de Sierra Nevada (Granada)	embotellada in situ en el manantial, Dúrcal (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA
SIERRA DÚRCAL	117	Manantial Sierra Durcal, Durcal (Granada)	por Aguas Minerales de Sierra Nevada S.L., Camino del Romeral s/n 18650 Dúrcal (Granada)	GRANADA	ANDALUCÍA

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
SIERRA FRÍA	118	Manantial Finca El Chumacero, Valencia de Alcantara (Cáceres)	por CHUMACERO, SA, Finca El Chumacero, Valencia de Alcantara (Cáceres)	CÁCERES	EXTREMADURA
SIERRAS DE JAÉN	119	Manantial Sierras de Jaén, Finca la Pandera, Los Villares (Jaén)	por Sierras de Jaén SA , Finca La Pandera, ctra.Los Villares-Valdepeñas de Jaén , 23160 Los Villares (Jaén). 953 320 800	JAÉN	ANDALUCÍA
SOLAN DE CABRAS	120	Fuente de Solán de Cabras, Beteta (Cuenca)	Balneario y Aguas de Solán de Cabras, SA, 16893, Solan de Cabras, Beteta (Cuenca)	CUENCA	CASTILLA LA MANCHA
SOLARES	121	Manantial Fuencaliente de Solares	por Manantial de Fuencaliente, SA, Calvo Sotelo 29, 39710, Solares, Cantabria, España	CANTABRIA	CANTABRIA
TELENO	122	Manantial Teleno, Palacios de La Valduerna (León)	por Lands y Building, SL, Via de la Plata s/n, 24764, Palacios de la Valduerna (León)	LEÓN	CASTILLA Y LEÓN
UNIAQUA (M. LANDIN)	123	Manantial Landín, Ponteáreas, Pontevedra	comercializada por Balnear S.L.U.C. Riera Can Panissa 8,10, Mohns de Rei, Barcelona	PONTEVEDRA	GALICIA
VALTORRE MAS	124	Manantial de Finca La Torre Valtorre	en el manantial de Valtorre, por agua Valtorre, SA, Finca La Torre, Belvis de la Jara (Toledo) 925858102	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
VALTORRE	125	Manantial de Finca La Torre Valtorre	en el manantial de Valtorre, por agua Valtorre, SA, Finca La Torre, Belvis de la Jara (Toledo) 925858102	TOLEDO	CASTILLA LA MANCHA
VERI 5	126	Manantial Veri V, Castejón de Sos, El Run (Huesca)	Distribuida por S.A. Damm C/Rosellón 515, 08025 Barcelona	HUESCA	ARAGÓN
VERI 1	127	Manantial Veri 1, San Martí de Veri (Huesca)	envasado por Aguas de San Martín de Veri S.A., Ctra a El Pont de Suert, s/n, 22470 Bisaurri (Huesca)	HUESCA	ARAGÓN

MARCA DE AMN	Nº	MANANTIAL DE PROCEDENCIA	LUGAR DE EXPLOTACIÓN	PROVINCIA	COMUNIDAD AUTÓNOMA
VICHY CATALAN gas VIDRIO	128	agua mineromedicinal del Manantial Vichy Catalán, Caldes de Malavella (Girona)	por SA Vichy Catalán, Roger de Lluria, 126, 08037, Barcelona. www.vichycatalan.es	GERONA	CATALUÑA
VILADRAU	129	Manantial Fontalegre La Curanya, Viladrau (Girona)	para Nestlé Waters España, SA , Barcelona	GERONA	CATALUÑA
VILAJUIGA	130	Manantial Vilajuiga (Girona)	Vilajuiga (Girona)	GERONA	CATALUÑA
VILAS DEL TURBÓN	131	Manantial Vilas del Turbón, Las Vilas del Turbón, Torrelarribera (Huesca)	Vilas del Turbón-Torre La Ribera (Huesca)	HUESCA	ARAGÓN
VIRGEN DEL CAMINO	132	Manantial Virgen del Camino, Valverde de La Virgen (León)	envasado por Manantiales de León S.A. San Miguel del Camino (León)	LEÓN	CASTILLA Y LEÓN
AIGUA DEL MONTSENY	133	AGUA POTABLE PREPARADA		GERONA	CATALUÑA
AGUA POTABLE DE SEVILLA	134	DEL GRIFO DEL LABORATORIO DEL DEPARTAMENTO	EMASESA	SEVILLA	ANDALUCÍA

A cada marca se le ha asignado una numeración que es la que se utilizará más adelante. Con esta tabla podemos tener una visión general de la localización de los manantiales más importantes de España en la zona correspondiente, el tipo de agua mineral que predomina según los tipos de acuíferos, la calidad que posee dicha agua mineral según su composición, etc.

II.1.3. Distribución geográfica de las AMNs estudiadas

II.1.3.1. Distribución por comunidades autónomas

En la tabla II.2 se ha realizado un resumen de las marcas de AMNs estudiadas. En ella se indica la comunidad perteneciente, el número de marcas o muestras en dicha comunidad y el porcentaje que representa sobre el total de marcas. En la figura II.1 se han representado los valores de número de marcas frente a las comunidades, con sus porcentajes, en un diagrama de barras.

Tabla II.2. Relación número de muestras y porcentaje por comunidades

COMUNIDADES	MARCAS	%
ANDALUCÍA	18	13,6
ARAGÓN	11	8,3
ASTURIAS	2	1,5
CANTABRIA	1	0,8
CASTILLA LA MANCHA	16	12,1
CASTILLA Y LEÓN	19	14,4
CATALUÑA	29	22,0
EXTREMADURA	3	2,3
GALICIA	11	8,3
ISLAS CANARIAS	4	3,0
LA RIOJA	3	2,3
MURCIA	1	0,8
VALENCIA	11	8,3
PAIS VASCO	3	2,3
TOTAL	132	100,0

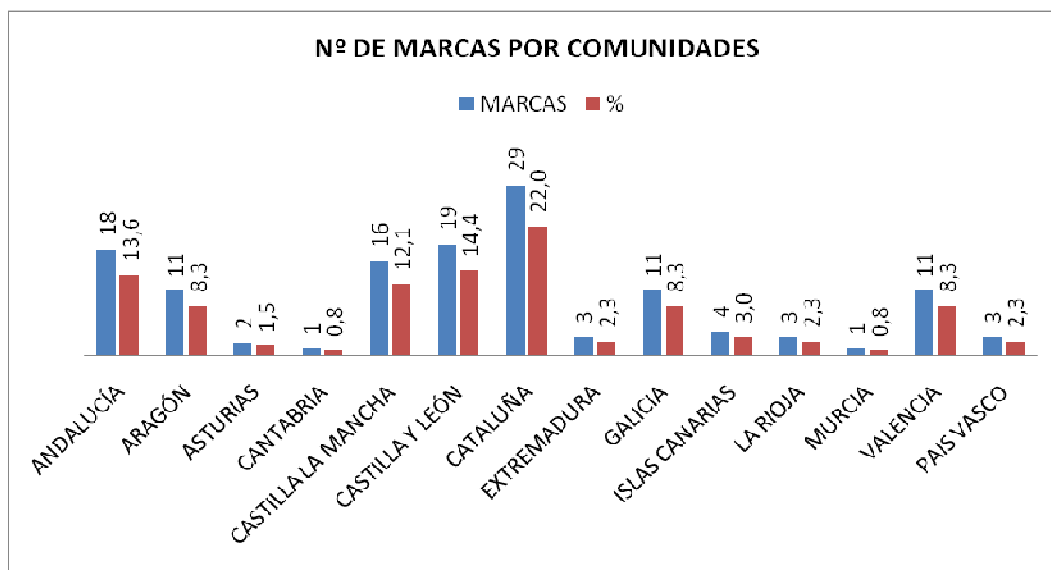


Figura II.1. Representación gráfica de nº de muestras y porcentajes frente a comunidades

Como puede observarse, del total de las 132 muestras, el mayor porcentaje, con diferencia, corresponde a la comunidad de Cataluña (22%), duplicando, y casi triplicando, en algunos casos, al resto de las demás comunidades. Detrás se encuentran las comunidades de Castilla y León (14,4%), Andalucía (13,6%) y Castilla La Mancha (12,1%). El resto de comunidades de interés son la comunidad Valenciana, la comunidad de Aragón, la comunidad de Galicia y la comunidad de Canarias.

Estos datos no tienen que ver con el valor de producción anual en litros de aguas envasadas, aunque si es Cataluña la comunidad que presenta el mejor dato de producción, siendo Gerona la provincia que destaca sobre el resto de España con el 28,4% del total en el año 2000, seguida de Valencia con el 8,8% del total en dicho año, cuando, en realidad, ocupa el cuarto lugar de España en cuanto a número de empresas de envasado que contiene. Cuenca y Las Palmas tienen también importantes caudales de embotellado, 340 y 307 millones respectivamente. De Sierra Nevada, Lanjarón en Granada envasa 240 millones de litros. Segovia y Castellón aportan 156 y 154 respectivamente. En Barcelona y Tenerife se envasan 128 y 127 millones de litros. Huesca, Toledo y Tarragona acumulan un volumen en torno a los 100 millones. En el resto de las provincias el agua embotellada no llega al centenar de millones de litros. Es reseñable la situación de Canarias, que embotellan

434 millones de litros, que supone el 9,6% del total envasado en España por grandes empresas durante el año 2000, debido al crecimiento demográfico y turístico, junto a ciertas transformaciones agrarias (ANEABE, página Web).

En realidad España tiene cerca de 2000 manantiales, pero solo unas 115 empresas son las que comercializan el agua envasada, aunque solo 85 lo hacen en un volumen que supera los 2 millones de litros (datos del año 2000). Es de destacar que en más de 2/3 de las provincias haya manantiales en explotación lo que pone de manifiesto la incidencia territorial de esta actividad. Las mayores plantas de envasado se ubican en un reducido número de provincias, lo que se debe a dos razones: la disponibilidad de un manantial cuyas aguas tengan una buena mineralización y el caudal sea abundante y la cuestión comercial ya que de esta depende el éxito de la empresa dedicada al envasado de aguas (ANEABE, página Web).

II.1.3.2. Distribución provincial

En las diferentes comunidades hay que destacar que existe concentración de manantiales en zonas muy diversas, sin resultar homogéneo el reparto. Por ejemplo, en la tabla II.3, se puede observar que en la Comunidad de Cataluña, la zona a destacar es Gerona tal como se ha comentado más arriba, con 24 marcas, representando el 82,8% del total, seguida de Lérida con 3 marcas, el 10,3%, y Tarragona con 2 marcas, el 6,9%. En el interior de Gerona, se concentra la producción en la comarca de la Selva, como Sant Hilari Sacalm, Caldes de Malavella, Arbucies, Viladrau y Santa Coloma de Farners, donde se encuentran ubicadas plantas de envasado de agua mineral de las principales y más conocidas empresas del sector. Otros términos gerundenses con grandes instalaciones de este tipo son Maçanet de Cabrenys en el alto Ampurdam, Sant Aniol de Finestres en la Garrotxa y Ribes de Freser en el Ripollés.

Tabla II.3. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Cataluña

CATALUÑA	MARCAS	%
GERONA	24	82,8
LÉRIDA	3	10,3
TARRAGONA	2	6,9

Si observamos la figura I.2, sobre el mapa de litología general, y la figura I.4, sobre síntesis de acuíferos, podemos ver que Gerona tiene una zona silíceas al norte, sobre los pirineos catalanes y, hacia el centro zona calcárea, después arcillosa y por último de nuevo calcárea y silíceas. Esto está de acuerdo con los acuíferos, donde Girona tiene una zona porosa hacia el mediterráneo, acuíferos aislados al norte pirenaico, y algunos acuíferos fisurados. Después está Lérida, con zona silíceas al norte, zona calcárea hacia el centro y zona arcillosa al sur. Por último Tarragona está en una zona predominantemente calcárea con acuíferos fisurados.

La Tabla II.4 muestra la distribución por provincias de empresas en la Comunidad de Castilla y León, observándose mayor concentración en las provincias de León, Salamanca y Soria, con 12 marcas, seguidas de Burgos, Palencia y Segovia con 2 marcas cada una. Dominan las zonas silíceas hacia el oeste y la zona arcillosa hacia el centro. En cuanto a los acuíferos, en León existen acuíferos aislados y porosos y en Zamora y Salamanca acuíferos porosos. En Burgos existen acuíferos fisurados y porosos y en Soria los porosos.

Tabla II.4. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Castilla y León

CASTILLA Y LEÓN	MARCAS	%
BURGOS	2	10,5
LEÓN	6	31,6
PALENCIA	2	10,5

CASTILLA Y LEÓN	MARCAS	%
SALAMANCA	3	15,8
SEGOVIA	2	10,5
SORIA	3	15,8
ZAMORA	1	5,3

En la Tabla II.5 se indican los datos relativos a Castilla La Mancha, donde se observa que existe una mayor homogeneidad en cuanto a los datos de las marcas, siendo Toledo la provincia con mayor número de marcas, con 8 marcas, seguidos de Cuenca con 4 marcas y Albacete con 3 marcas. Toledo presenta una zona arcillosa y Albacete y Cuenca una zona calcárea. En cuanto a acuíferos, Toledo los presenta porosos, mientras que Albacete y Cuenca fundamentalmente fisurados.

Tabla II.5. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Castilla La Mancha

CASTILLA LA MANCHA	MARCAS	%
ALBACETE	3	18,8
CUENCA	4	25
GUADALAJARA	1	6,3
TOLEDO	8	50

En cuanto a Andalucía, la Tabla II.6 nos muestra la heterogeneidad de marcas, siendo Granada, con 12 marcas, seguida de Jaén, con 6 marcas, las dos provincias representativas en cuanto a manantiales. Presentan una zona fundamentalmente silíceo y calcárea, y en acuíferos, fisurados y porosos.

Tabla II.6. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Andalucía

ANDALUCÍA	MARCAS	%
GRANADA	12	66,7
JAÉN	6	33,3

La Comunidad Valenciana presenta como provincia de interés, Valencia, con 7 marcas, duplicando casi a Castellón con 4 marcas. Valencia y Castellón se encuentran fundamentalmente en una zona calcárea, con abundancia de formaciones permeables por fisuración, principalmente calizas y dolomías, con frecuentes manifestaciones Kársticas y la presencia de algunos importantes manantiales.

Tabla II.7. Distribución provincial de marcas en la Comunidad Valenciana

VALENCIA-MURCIA	MARCAS	%
CASTELLÓN	4	33,3
VALENCIA	7	58,3
MURCIA	1	8,3

La Comunidad de Galicia presenta una mayor homogeneidad en cuanto al número de marcas, 4 en Lugo, 4 en Pontevedra y 3 en Orense, y se encuentra toda ella en una zona silíceas, con formaciones de muy baja permeabilidad, presentando acuíferos aislados, aunque, a pesar de su reducida permeabilidad general (que a veces se incrementa por la presencia de discontinuidades genéticas y estructurales), los acuíferos formados en estos macizos, aunque heterogéneos y con recursos limitados, en numerosos casos es posible obtener en ellos pequeñas cantidades de agua suficientes para atender numerosas demandas.

Tabla II.8. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Galicia

GALICIA	MARCAS	%
LUGO	4	36,4
ORENSE	3	27,3
PONTEVEDRA	4	36,4

En la Comunidad de Aragón destaca Zaragoza con 6 marcas, seguida de Huesca con 3 marcas y Teruel con 2 marcas. Huesca se encuentra en una zona silíceo al norte y una zona arcillosa al sur, mientras que Zaragoza está en una zona arcillosa calcárea. En cuanto a acuíferos, Huesca tiene formaciones fisuradas aisladas y Zaragoza y Teruel formaciones fisuradas y porosas.

Tabla II.9. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Aragón

ARAGÓN	MARCAS	%
HUESCA	3	27,3
TERUEL	2	18,2
ZARAGOZA	6	54,5

En la Comunidad de Canarias destaca Las Palmas, con 3 marcas, y Tenerife con 1 marca, donde dominan las formaciones volcánicas de gran espesor, que son de características hidráulicas muy variables, desde las efusiones recientes muy permeables - en general no saturadas salvo en las proximidades del litoral - a las espesas acumulaciones de basaltos miocenos e ignimbritas, de muy reducida permeabilidad o prácticamente impermeables.

Tabla II.10. Distribución provincial de marcas en la Comunidad de Canarias

CANARIAS	MARCAS	%
LAS PALMAS	3	75
TENERIFE	1	25

El resto de Comunidades son de menos interés a nivel de manantiales, Asturias tiene 2 marcas y Cantabria 1 marca. Todas ellas se encuentran en una zona calcárea, con acuíferos fisurados con discontinuidades, que ocupan extensiones de gran entidad, con fuentes caudalosas que contribuyen notablemente a los aportes de los ríos Sella, Cares, Deva, Miera, Asón y del propio Ebro en su cabecera. Murcia, con 1 marca, está en el 0,8% del total nacional, encontrándose en una zona calcárea con acuíferos fisurados y porosos en su litoral mediterráneo.

II.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS.

A continuación se detallan cuáles han sido los métodos de determinación analítica utilizados para extraer toda la información necesaria para los distintos estudios llevados a cabo.

II.2.1. Determinación de pH, CE, E_{redox} y rH

Para realizar la medida de pH, conductividad eléctrica y potencial rédox no es necesaria ninguna operación previa, únicamente se debe homogeneizar la muestra. En este caso, teniendo en cuenta que tras llevar a cabo estas medidas, se realizarán otro tipo de análisis como el contenido metálico o la composición iónica, y que la introducción de los electrodos pueden contaminar las muestras de ciertos elementos como el potasio, se tomó la precaución de medir estos parámetros en una alícuota de la muestra, previamente homogeneizada.

Para la determinación de estos parámetros físico-químicos, al igual que para todos los demás, se tomaron todas las precauciones necesarias para asegurar la

limpieza del material empleado, reactivos, etc y de este modo evitar la contaminación de las muestras.

Para ello, todas las operaciones se llevaron a cabo en una cabina de flujo laminar IDL-48V de la marca Indelab, la cual permite trabajar en unas condiciones de atmósfera limpia mediante un barrido del aire filtrado impulsado en régimen laminar sobre la zona de trabajo de 0,45 m/s. De este modo se previene la contaminación de las muestras.

- **Determinación de la acidez (pH)**

El pH se determina potenciométricamente mediante medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana del electrodo de vidrio. Este potencial es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de dicha membrana (Ternero et al., 1994).

Para determinar el pH, se utiliza un pH-metro modelo Basic 20, marca Crison. Para calibrar dicho pH-metro se utilizan los patrones de pH 4,01 y pH 7,00 de la misma marca. En el primer caso, se trata de una disolución de ftalato ácido de potasio, mientras que el segundo está compuesto por fosfatos potásico y di-sódico.

- **Determinación de la conductividad eléctrica (CE)**

La conductividad eléctrica de una muestra de agua da la medida de la concentración total de cationes y aniones existentes. Esta medida depende de la constante de la celda empleada. Por ello, las medidas se expresan como conductividad específica, que es la conductividad de una columna de agua comprendida entre 2 electrodos metálicos de 1 cm² de superficie cada uno y separados el uno del otro por 1 cm.

Las medidas se realizan con el conductímetro modelo GLP 32, marca Crison. Los patrones utilizados para calibrar el conductímetro son los de conductividades 1413 $\mu\text{S/cm}$ y 147 $\mu\text{S/cm}$, de la misma marca. El primero de ellos está compuesto por una disolución de KCl en una concentración 0,01M, mientras que en el caso del segundo se trata de una disolución de KCl en una concentración de 0,001M.

- **Determinación del potencial redox (E_{redox})**

Teóricamente el potencial redox de un agua es el potencial alcanzado por el equilibrio de todos los pares redox reversibles presentes. La medida se realiza

potenciométricamente con un electrodo de metal inerte como es el platino frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las medidas se realizaron con el pH-metro anterior (modelo Basic 20, Crison), utilizando un electrodo de platino.

Se mide el potencial redox de la solución patrón de Zobell (3mM de $K_4[Fe(CN)_6]$ y 0,1 M de KCl) en el mismo frasco. El valor experimental frente al electrodo de Ag/AgCl debe coincidir con el teórico obtenido según la expresión:

$$E_{\text{teórico}} = [430,28 - 2.5137(T - 25) - 3.7979 \times 10^{-3}(T - 25)^2] \times 10^{-3} - E_{Ag/AgCl}$$

donde T es la temperatura de trabajo y $E_{Ag/AgCl}$ el potencial del electrodo de Ag/AgCl (0.197 V). En caso de no coincidir, se calcula la diferencia c entre el potencial teórico y el experimental.

- **Cálculo del rH**

Para medir el estado de óxido-reducción de un medio nos tenemos que basar en el sistema: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$. Este sistema redox está en equilibrio con los restantes del medio, y constituye un índice del potencial. Este sistema se puede expresar por la concentración de H_2 y de los iones H^+ mediante un parámetro que se denomina rH ($rH = -\log [H_2]$) que expresa de manera cómoda el nivel redox.

Se define rH como el logaritmo decimal cambiado de signo de la presión P (en atmósferas) del hidrógeno gaseoso en equilibrio con el hidrógeno molecular disuelto en la disolución. El valor del rH nos da información sobre el carácter oxidante o reductor del medio.

Se puede expresar este rH en función del potencial redox a través de la ecuación de Nernst:

$$E_h = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{P}} = 0,058 \log [H^+] - 0,029 \log P = 0,029 rH - 0,058 pH$$

Despejando rH, obtenemos la siguiente fórmula:

$$rH = \frac{E_h}{0,029} + 2pH = \frac{E_{\text{exp.}} + c + 0,197}{0,029} + 2 pH$$

Por tanto, una vez conocidos los valores de E_{exp} , c y pH, podemos calcular el rH aplicando esta ecuación.

Ahora bien, como el medio es el acuoso, nos basamos en la ecuación:

$2H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$, que a través de su constante de equilibrio nos lleva a:

$2 rH + rO_2 = 83$, y si H_2 y O_2 son equimolares, $rH = rO_2 \rightarrow 3 rH = 83 \rightarrow rH = 27,7$. Es decir, el rH oscilará entre 0 y 41, estando su neutralidad en 27,6, de manera

que si $rH > 27,6$, potencial de oxidación elevado, acción oxidante por abundancia de O_2 , mientras que si $rH < 27,6$, significa soluciones reductoras, aguas con abundancia de H_2 .

II.2.2. Determinación de Dureza, Alcalinidad y Residuo Seco

- **Determinación de la Dureza**

Para determinar la Dureza nos basamos en el cálculo de la concentración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por ICP-AES, en meq/L, sumándolos, y pasando a meq/L de $CaCO_3$, los cuales se pasan a mg/L de $CaCO_3$.

- **Determinación de la Alcalinidad total y compuesta**

La Alcalinidad total y compuesta calculada nos da, en las aguas subterráneas, cuyo pH, generalmente no sobrepasa el valor 8,3, la cantidad de HCO_3^- que posee el agua en mg/L. Dicha Alcalinidad total y compuesta se determina según la Norma Europea EN ISO 9963-1: 1994, de diciembre de 1995, Calidad del agua, Determinación de la alcalinidad, Parte 1: Determinación de la alcalinidad total y compuesta. Esta Norma Europea ha sido aprobada por el Comité Europeo de Normalización (CEN) el 11-10-1995. Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la Norma Europea como Norma Nacional.

- **Determinación del Residuo Seco**

La expresión de la concentración en masa de solutos puede calcularse a partir de medidas de pH y conductividad (Krämer, M. et al., 1996). A continuación se describe el método de cálculo llevado a cabo para la determinación de los sólidos disueltos, a partir de las medidas experimentales de estos dos parámetros físico-químicos.

Para cualquier solución acuosa, la conductividad eléctrica total σ viene dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}} + \sum_i [Ion]_{eq_i} \Lambda_{eq_i}$$

Donde $[H^+]$ es la concentración de protones, $\Lambda_{eq_{H^+}}$ es la conductividad equivalente de los protones, $[Ion]_{eq_i}$ es la concentración equivalente del ión i, y Λ_{eq_i} es la conductividad equivalente del ión i.

Usando $[Ion]_{eq_i} = [Ion]_{masa_i} / M_{eq_i}$, donde $[Ion]_{masa_i}$ es la concentración másica del ión i, y M_{eq_i} es el peso equivalente, se obtiene:

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}} + \sum_i [Ion]_{masa_i} \left(\frac{\Lambda_{eq_i}}{M_{eq_i}} \right)_i$$

Introduciendo $\bar{\Lambda}_{masa} = \sum_i w_{masa_i} \left(\frac{\Lambda_{eq_i}}{M_{eq_i}} \right)_i$ como la concentración ponderada en masa de

la conductividad de todos los iones (excepto los H^+), y $[Ion]_{masa} = \sum_i [Ion]_{masa_i}$ como la concentración másica de solutos de todos los iones, llegamos a la siguiente ecuación:

$$[Ion]_{masa} = (\sigma - [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}}) / \bar{\Lambda}_{masa}$$

De este modo, únicamente es necesario conocer los valores de pH y conductividad de la muestra, ya que $\Lambda_{eq_{H^+}}$ es conocido y $\bar{\Lambda}_{masa}$ está calculado para una serie de lugares con diferentes características.

Tabla II.11. Cálculo del RS a partir de los valores de pH y CE en $\mu S/cm$

									RESIDUO SECO
MUESTRA / CÁLCULO DEL RS	pH	H ⁺ (mol/L)	[H ⁺]($\mu eq/L$)	CE($\mu S/cm$)	[H ⁺] Λ_{eqH^+}	$\sigma - [H^+]$ Λ_{eqH^+}	cociente	[Ion] _{eq} ($\mu eq/L$)	[Ion] _{mass} (mg/L)
AGUA DE ALBARCÍN	8,10	7,94E-09	0,008	392,00	0,003	392,00	5497,86	5498	203,1
AGUA DE BETETA gas añadido	5,83	1,48E-06	1,479	385,00	0,518	384,48	5392,46	5394	199,2
AGUA DE BETETA	8,12	7,59E-09	0,008	381,00	0,003	381,00	5343,58	5344	197,4
AGUA DE BRONCHALES	7,01	9,77E-08	0,098	60,80	0,034	60,77	852,26	852	31,5
AGUA DE CUEVAS	8,22	6,03E-09	0,006	321,00	0,002	321,00	4502,07	4502	166,3
AGUA DE CHOVAR	8,39	4,07E-09	0,004	289,00	0,001	289,00	4053,28	4053	149,7
AGUA DE SOUSAS	7,46	3,47E-08	0,035	156,80	0,012	156,79	2198,99	2199	81,2

									RESIDUO SECO
MUESTRA / CÁLCULO DEL RS	pH	H ⁺ (mol/L)	[H ⁺](μeq/L)	CE(μS/cm)	[H ⁺] ΛeqH ⁺	σ-[H ⁺] ΛeqH ⁺	cociente	[Ion] _{eq} (μeq/L)	[Ion] _{mass} (mg/L)
AGUA DEL ROSAL	7,93	1,17E-08	0,012	535,00	0,004	535,00	7503,45	7503	277,2
AGUADOY	8,08	8,32E-09	0,008	324,00	0,003	324,00	4544,14	4544	167,9
AGUADOY gas añadido	5,16	6,92E-06	6,918	301,00	2,421	298,58	4187,64	4195	154,7
AGUASANA	5,78	1,66E-06	1,660	42,40	0,581	41,82	586,52	588	21,7
AIGUANEU	7,94	1,15E-08	0,011	235,00	0,004	235,00	3295,88	3296	121,8
AIGUANEU EROSKI	7,80	1,58E-08	0,016	227,00	0,006	226,99	3183,65	3184	117,6
ALZOLA	8,10	7,94E-09	0,008	479,00	0,003	479,00	6718,05	6718	248,2
AQUA NEVADA	6,83	1,48E-07	0,148	124,30	0,052	124,25	1742,61	1743	64,4
AQUABONA FONTOIRA	8,31	4,90E-09	0,005	278,00	0,002	278,00	3898,99	3899	144,0
AQUABONA FUEN MAYOR	8,12	7,59E-09	0,008	429,00	0,003	429,00	6016,79	6017	222,3
AQUABONA SANTOLIN	7,98	1,05E-08	0,010	384,00	0,004	384,00	5385,64	5386	199,0
AQUABONA PEÑAUMBRÍA	7,89	1,29E-08	0,013	420,00	0,005	420,00	5890,54	5891	217,6
AQUADEUS GAS	6,43	3,72E-07	0,372	1728,00	0,130	1727,87	24233,80	24234	895,3
AQUADEUS	8,31	4,90E-09	0,005	475,00	0,002	475,00	6661,97	6662	246,1
AQUADEUS DIA	8,26	5,50E-09	0,005	464,00	0,002	464,00	6507,69	6508	240,4
AQUADEUS LA DESPENSA	7,95	1,12E-08	0,011	494,00	0,004	494,00	6928,42	6928	256,0
AQUADOMUS	7,98	1,05E-08	0,010	93,30	0,004	93,30	1308,50	1309	48,3
AQUAREL LAS JARAS NESTLÉ	6,27	5,37E-07	0,537	61,50	0,188	61,31	859,92	860	31,8
AQUAREL LOS ABETOS NESTLÉ	7,96	1,10E-08	0,011	227,00	0,004	227,00	3183,68	3184	117,6
BEZOYA	6,46	3,47E-07	0,347	23,20	0,121	23,08	323,68	324	12,0
BEZOYA TRESCASAS	6,67	2,14E-07	0,214	33,00	0,075	32,93	461,78	462	17,1
CABREIROÁ SIN GAS	7,52	3,02E-08	0,030	260,00	0,011	259,99	3646,42	3646	134,7
CABREIROÁ Carbónica Natural	6,31	4,90E-07	0,490	2020,00	0,171	2019,83	28328,59	28329	1046,5
CALABOR	8,15	7,08E-09	0,007	183,70	0,002	183,70	2576,40	2576	95,2
CALDES DE BOÍ	7,38	4,17E-08	0,042	119,40	0,015	119,39	1674,41	1674	61,9
CONDIS, MAN.BALLanes	8,09	8,13E-09	0,008	288,00	0,003	288,00	4039,23	4039	149,2

									RESIDUO SECO
MUESTRA / CÁLCULO DEL RS	pH	H ⁺ (mol/L)	[H ⁺](μeq/L)	CE(μS/cm)	[H ⁺] ΛeqH ⁺	σ-[H ⁺] ΛeqH ⁺	cociente	[Ion] _{eq} (μeq/L)	[Ion] _{mass} (mg/L)
CONDIS, MANAN.FONTCRISTALL	7,95	1,12E-08	0,011	322,00	0,004	322,00	4516,07	4516	166,8
CORCONTE	6,63	2,34E-07	0,234	547,00	0,082	546,92	7670,66	7671	283,4
CORTES	5,48	3,31E-06	3,311	443,00	1,159	441,84	6196,93	6200	228,9
DON PEPE montalvo v	7,81	1,55E-08	0,015	368,00	0,005	367,99	5161,21	5161	190,7
EL CAÑAR	8,06	8,71E-09	0,009	768,00	0,003	768,00	10771,35	10771	397,9
EL CAÑAR buenola	7,98	1,05E-08	0,010	775,00	0,004	775,00	10869,51	10870	401,6
ESMIAGUA	6,46	3,47E-07	0,347	35,80	0,121	35,68	500,40	501	18,5
ESTRELLA I	8,02	9,55E-09	0,010	249,00	0,003	249,00	3492,24	3492	129,0
ESTRELLA I SPAR	8,03	9,33E-09	0,009	244,00	0,003	244,00	3422,11	3422	126,4
ESTRELLA V	8,21	6,17E-09	0,006	217,00	0,002	217,00	3043,45	3043	112,4
EUROACQUA	8,23	5,89E-09	0,006	215,00	0,002	215,00	3015,40	3015	111,4
FONT AGUDES montseny	8,25	5,62E-09	0,006	325,00	0,002	325,00	4558,18	4558	168,4
FONT DEL REGÁS	7,88	1,32E-08	0,013	221,00	0,005	221,00	3099,51	3100	114,5
FONT SUBIRÁ	8,15	7,08E-09	0,007	201,00	0,002	201,00	2819,04	2819	104,1
FONT NATURA	8,07	8,51E-09	0,009	430,00	0,003	430,00	6030,81	6031	222,8
FONT NOVA DEL PLA	7,98	1,05E-08	0,010	562,00	0,004	562,00	7882,14	7882	291,2
FONT VELLA SACALM	8,09	8,13E-09	0,008	217,00	0,003	217,00	3043,44	3043	112,4
FONT VELLA SIGUENZA	8,07	8,51E-09	0,009	510,00	0,003	510,00	7152,83	7153	264,2
FONTAREL	8,06	8,71E-09	0,009	506,00	0,003	506,00	7096,73	7097	262,2
FONTAREL EROSKI M.EL PILAR	8,09	8,13E-09	0,008	520,00	0,003	520,00	7293,09	7293	269,4
FONTDALT	8,24	5,75E-09	0,006	335,00	0,002	335,00	4698,43	4698	173,6
FONTDOR VIDRIO	8,31	4,90E-09	0,005	149,50	0,002	149,50	2096,75	2097	77,5
FONTDOR PET	7,95	1,12E-08	0,011	151,40	0,004	151,40	2123,37	2123	78,4
FONTECABRAS DÍA	7,78	1,66E-08	0,017	740,00	0,006	739,99	10378,60	10379	383,4
FONTECABRAS CCALIMENT	7,57	2,69E-08	0,027	744,00	0,009	743,99	10434,65	10435	385,5
FONTECELTA GAS AUCHAN	5,63	2,34E-06	2,344	489,00	0,820	488,18	6846,84	6849	252,9

									RESIDUO SECO
MUESTRA / CÁLCULO DEL RS	pH	H ⁺ (mol/L)	[H ⁺](μeq/L)	CE(μS/cm)	[H ⁺] ΛeqH ⁺	σ-[H ⁺] ΛeqH ⁺	cociente	[Ion] _{eq} (μeq/L)	[Ion] _{mass} (mg/L)
FONTECELTA AUCHAN	7,70	2,00E-08	0,020	478,00	0,007	477,99	6703,97	6704	247,7
FONTEIDE	7,76	1,74E-08	0,017	169,70	0,006	169,69	2380,00	2380	87,9
FONTER - CON GAS	5,23	5,89E-06	5,888	253,00	2,061	250,94	3519,48	3525	130,0
FONTXESTA	6,85	1,41E-07	0,141	122,40	0,049	122,35	1716,00	1716	63,4
FUENCISLA	5,37	4,27E-06	4,266	545,00	1,493	543,51	7622,82	7627	281,6
FUENSANTA	7,45	3,55E-08	0,035	270,00	0,012	269,99	3786,64	3787	139,9
FUENTE DEL VAL	7,73	1,86E-08	0,019	272,00	0,007	271,99	3814,78	3815	140,9
FUENTE EN SEGURES (Benassal)	7,95	1,12E-08	0,011	391,00	0,004	391,00	5483,82	5484	202,6
FUENTE LIVIANA SERRANÍA	8,11	7,76E-09	0,008	370,00	0,003	370,00	5189,30	5189	191,7
FUENTE PINAR	7,98	1,05E-08	0,010	548,00	0,004	548,00	7685,78	7686	283,9
FUENTE PRIMAVERA gas	5,64	2,29E-06	2,291	576,00	0,802	575,20	8067,30	8070	298,0
FUENTE PRIMAVERA	7,80	1,58E-08	0,016	528,00	0,006	527,99	7405,25	7405	273,6
FUENTE PRIMAVERA EL JAMÓN	8,16	6,92E-09	0,007	586,00	0,002	586,00	8218,76	8219	303,6
FUENTELAJARA con gas	7,89	1,29E-08	0,013	373,00	0,005	373,00	5231,35	5231	193,3
FUENTEROR	7,84	1,45E-08	0,014	263,00	0,005	262,99	3688,57	3689	136,3
FUENTES DE LEBANZA	7,93	1,17E-08	0,012	161,20	0,004	161,20	2260,81	2261	83,5
FUENTEVERA consemur	7,86	1,38E-08	0,014	242,00	0,005	242,00	3394,04	3394	125,4
FUENTEVERA vivó	8,04	9,12E-09	0,009	238,00	0,003	238,00	3337,96	3338	123,3
INSALUS, Manan.Lizartza	8,33	4,68E-09	0,005	387,00	0,002	387,00	5427,75	5428	200,5
INSALUS CARBÓNICA	8,02	9,55E-09	0,010	582,00	0,003	582,00	8162,65	8163	301,6
LA IDEAL II con gas	5,84	1,45E-06	1,445	599,00	0,506	598,49	8394,03	8395	310,1
LA PAZ	7,76	1,74E-08	0,017	537,00	0,006	536,99	7531,47	7531	278,2
LANJARÓN - FONTEFORTE GAS	5,58	2,63E-06	2,630	426,00	0,921	425,08	5961,84	5964	220,2
LANJARÓN SPORT SALUD	7,60	2,51E-08	0,025	197,30	0,009	197,29	2767,06	2767	102,2
LA SERRETA	8,18	6,61E-09	0,007	514,00	0,002	514,00	7208,94	7209	266,3
LOS RISCOS	6,04	9,12E-07	0,912	105,40	0,319	105,08	1473,78	1475	54,4

									RESIDUO SECO
MUESTRA / CÁLCULO DEL RS	pH	H ⁺ (mol/L)	[H ⁺](μeq/L)	CE(μS/cm)	[H ⁺] ΛeqH ⁺	σ-[H ⁺] ΛeqH ⁺	cociente	[Ion] _{eq} (μeq/L)	[Ion] _{mass} (mg/L)
LUNARES	7,95	1,12E-08	0,011	771,00	0,004	771,00	10813,41	10813	399,5
MALAVELLA con gas	8,18	6,61E-09	0,007	4140,00	0,002	4140,00	58064,48	58064	2145,1
MANANTIAL SAN MILLÁN	7,97	1,07E-08	0,011	538,00	0,004	538,00	7545,53	7546	278,8
MONDARIZ	7,70	2,00E-08	0,020	268,00	0,007	267,99	3758,67	3759	138,9
MONSSALUS	7,10	7,94E-08	0,079	127,60	0,028	127,57	1789,23	1789	66,1
MONSSALUS AGUAVIDA	7,03	9,33E-08	0,093	127,20	0,033	127,17	1783,55	1784	65,9
MONSSALUS ESTRELLA DE LAS NIEVES	7,25	5,62E-08	0,056	120,80	0,020	120,78	1693,97	1694	62,6
MONTE PINOS	7,91	1,23E-08	0,012	342,00	0,004	342,00	4796,57	4797	177,2
MONTE PINOS gas	5,46	3,47E-06	3,467	353,00	1,214	351,79	4933,89	4937	182,3
MONTE PINOS GAS VIDRIO	5,11	7,76E-06	7,762	352,00	2,717	349,28	4898,78	4907	181,0
NATURA	8,23	5,89E-09	0,006	275,00	0,002	275,00	3856,91	3857	142,5
NEVAL	8,02	9,55E-09	0,010	870,00	0,003	870,00	12201,92	12202	450,8
OROTANA	7,71	1,95E-08	0,019	299,00	0,007	298,99	4193,45	4193	154,9
PASCUAL NATURE CAMPORROBLES	8,12	7,59E-09	0,008	398,00	0,003	398,00	5582,01	5582	206,2
PASCUAL NATURE LOS BARRANCOS	8,21	6,17E-09	0,006	296,00	0,002	296,00	4151,44	4151	153,4
PEÑACLARA	8,00	1,00E-08	0,010	768,00	0,004	768,00	10771,34	10771	397,9
PEÑACLARA con gas	5,28	5,25E-06	5,248	765,00	1,837	763,16	10703,55	10709	395,4
PINEO	8,10	7,94E-09	0,008	287,00	0,003	287,00	4025,21	4025	148,7
RIBES AIGUA	7,99	1,02E-08	0,010	324,00	0,004	324,00	4544,13	4544	167,9
ROCALLAURA	8,16	6,92E-09	0,007	2120,00	0,002	2120,00	29733,49	29733	1098,4
SAN ANDRÉS II AQUASERVICE	7,98	1,05E-08	0,010	190,50	0,004	190,50	2671,76	2672	98,7
SAN ANDRÉS II	8,02	9,55E-09	0,010	189,20	0,003	189,20	2653,53	2654	98,0
SAN ANTÓN II	7,71	1,95E-08	0,019	214,00	0,007	213,99	3001,31	3001	110,9
SAN JOAQUÍN ALIADA (C.I.)	7,31	4,90E-08	0,049	309,00	0,017	308,98	4333,56	4334	160,1
SAN JOAQUÍN VIDAQUA	7,77	1,70E-08	0,017	307,00	0,006	306,99	4305,67	4306	159,1

									RESIDUO SECO
MUESTRA / CÁLCULO DEL RS	pH	H ⁺ (mol/L)	[H ⁺](μeq/L)	CE(μS/cm)	[H ⁺] ΛeqH ⁺	σ-[H ⁺] ΛeqH ⁺	cociente	[Ion] _{eq} (μeq/L)	[Ion] _{mass} (mg/L)
SAN NARCISO con gas	7,15	7,08E-08	0,071	4070,00	0,025	4069,98	57082,40	57082	2108,8
SANT ANIOL	7,83	1,48E-08	0,015	491,00	0,005	490,99	6886,32	6886	254,4
SIERRA CAZORLA	7,77	1,70E-08	0,017	533,00	0,006	532,99	7475,37	7475	276,2
SIERRA DE SEGURA CARREFOUR	8,04	9,12E-09	0,009	574,00	0,003	574,00	8050,45	8050	297,4
SIERRA DEL ÁGUILA CCALIMENT	7,57	2,69E-08	0,027	501,00	0,009	500,99	7026,52	7027	259,6
SIERRA DURCAL AGUAVIDA	8,06	8,71E-09	0,009	359,00	0,003	359,00	5035,02	5035	186,0
SIERRA DÚRCAL	8,08	8,32E-09	0,008	355,00	0,003	355,00	4978,92	4979	183,9
SIERRA FRÍA	6,37	4,27E-07	0,427	48,90	0,149	48,75	683,74	684	25,3
SIERRAS DE JAÉN	8,26	5,50E-09	0,005	292,00	0,002	292,00	4095,34	4095	151,3
SOLAN DE CABRAS	7,99	1,02E-08	0,010	411,00	0,004	411,00	5764,33	5764	213,0
SOLARES	8,04	9,12E-09	0,009	779,00	0,003	779,00	10925,62	10926	403,6
TELENO	6,48	3,31E-07	0,331	35,70	0,116	35,58	499,08	499	18,4
UNIAQUA	6,31	4,90E-07	0,490	37,70	0,171	37,53	526,35	527	19,4
VALTORRE	7,99	1,02E-08	0,010	382,00	0,004	382,00	5357,59	5358	197,9
VALTORRE MAS	8,12	7,59E-09	0,008	389,00	0,003	389,00	5455,78	5456	201,6
VERI 5	8,31	4,90E-09	0,005	185,70	0,002	185,70	2604,46	2604	96,2
VERI 1	8,22	6,03E-09	0,006	293,00	0,002	293,00	4109,37	4109	151,8
VICHY CATALAN con gas	6,45	3,55E-07	0,355	3940,00	0,124	3939,88	55257,73	55258	2041,4
VILADRAU	8,03	9,33E-09	0,009	195,30	0,003	195,30	2739,08	2739	101,2
VILAJUIGA	7,44	3,63E-08	0,036	2200,00	0,013	2199,99	30855,36	30855	1139,9
VILAS DEL TURBÓN	8,30	5,01E-09	0,005	214,00	0,002	214,00	3001,38	3001	110,9
VIRGEN DEL CAMINO	7,10	7,94E-08	0,079	92,20	0,028	92,17	1292,74	1293	47,8
AIGUA DEL MONTSENY (Pot.Prep)	7,16	6,92E-08	0,069	194,60	0,024	194,58	2728,97	2729	100,8
AGUA POTABLE SEVILLA	7,96	1,10E-08	0,011	233,00	0,004	233,00	3267,83	3268	120,7

II.2.3. Determinación de aniones mayoritarios y minoritarios

El análisis de los aniones mayoritarios y minoritarios se realizó mediante Cromatografía Iónica con detector de Conductividad Eléctrica (IC-EC). Se determinó la concentración de los aniones inorgánicos F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , así como de los aniones orgánicos formiato ($HCOO^-$) y oxalato ($C_2O_4^{2-}$). Los aniones se midieron usando la supresión química, con el fin de que se produzcan menos interferencias. En el caso de las AMNs, las únicas operaciones previas necesarias son la filtración a vacío a través de filtros de cuarzo, y posteriormente la filtración a través de microfiltros de nylon de $0,45\ \mu m$ durante la inyección en el cromatógrafo, como protección de la columna cromatográfica.

II.2.4. Determinación de cationes mayoritarios y minoritarios

El análisis de los cationes mayoritarios se realizó mediante Espectroscopía de emisión atómica de plasma inducido acoplado con detección óptica (ICP-AES). Se determinó la concentración de los cationes inorgánicos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Li^+ y SiO_2 . En el caso de las AMNs, las únicas operaciones previas necesarias fueron la preparación de las muestras añadiendo ácido nítrico del 65%, calidad Suprapur (Merck) en una concentración del 1%.

II.2.5. Determinación de metales y metaloides traza

La determinación de los metales y metaloides minoritarios y traza se realizó mediante Espectroscopía de emisión atómica de plasma inducido acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS).

Mediante esta técnica se determinaron las concentraciones de los 24 metales y metaloides traza Al, As, Sb, Ba, Be, B, Cd, Cs, Zn, Co, Cu, Cr, Sr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, Ti, Th, U y V.

En el caso de la determinación de metales, es necesario tomar una precaución adicional respecto a la limpieza del material. Ésta consiste en que todo el material empleado debe lavarse previamente con ácido nítrico 2M. Esta limpieza consistió en llenar cada uno de los recipientes completamente con esta disolución

durante 24 horas, tras las cuales se enjuagaron varias veces con agua ultrapura. Adicionalmente se confirmó la correcta limpieza midiendo blancos en todos los lotes de medida.

Para realizar la determinación de las concentraciones de estos elementos por la técnica ICP-MS, es necesario añadir posteriormente ácido nítrico del 65%, calidad Suprapur (Merck) en una concentración del 1%.

II.2.6. Condiciones experimentales de las técnicas instrumentales empleadas

En este apartado se describen las condiciones experimentales de las técnicas instrumentales empleadas, especificando en cada caso las características técnicas de cada uno de los instrumentos utilizados.

II.2.6.1. Cromatografía iónica con detección de conductividad eléctrica (IC-EC).

Los reactivos utilizados y procedimientos llevados a cabo para la determinación de los aniones mayoritarios por cromatografía iónica están basados en la norma UNE-EN ISO 10304-1:2009 (UNE-EN ISO 10304-1:2009. Calidad del agua) en el caso de los aniones bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato. Para ello, se han comprado patrones certificados de la marca Panreac, de cada uno de los elementos que se han medido, con el fin de observar los tiempos de retención en los que aparecen los distintos picos para su correcta identificación.

Las características del equipo de cromatografía iónica empleado son las siguientes:

INSTRUMENTACIÓN

- * Equipo de cromatografía iónica Metrohm 792 Basic IC
- * Detector de conductividad eléctrica (rango lineal de 0 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).
- * Software “792 PC Software 1.0” de Metrohm

ANIONES

- * Columna Metrosep A Supp5-250 de polivinilalcohol con grupos amino cuaternarios. Longitud de la columna de 25 cm. Diámetro de partícula de 5 μm .

- * Supresor químico de 3 canales (H_2SO_4 y agua ultrapura)
- * Fase móvil 1,0 mM de NaHCO_3 y 3,2 mM de Na_2CO_3 .
- * Flujo de la fase móvil 0,7 ml/min.

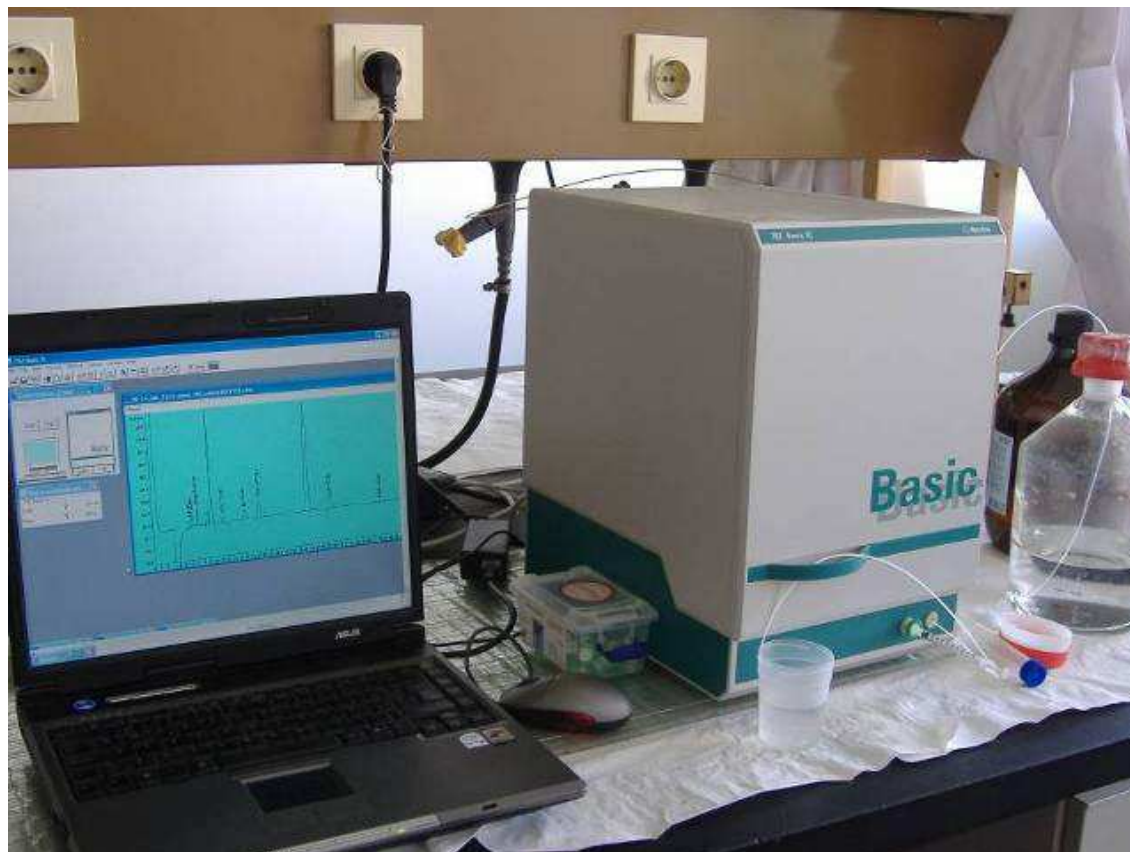


Figura II.2: Cromatografo iónico modelo: Metrohm 792 Basic IC

Para su posterior cuantificación se ha realizado para cada elemento una recta de calibrado en el intervalo de valores donde se mueven las muestras que se quieren cuantificar, para así obtener una mayor precisión.

Dado que los resultados obtenidos en el caso de las distintas calibraciones suelen ser bastante similares, a continuación, en la Tabla II.12, se muestran los límites de detección y cuantificación obtenidos para una de ellas, así como las recuperaciones medias obtenidas:

Tabla II.12. Límites de detección, cuantificación y recuperaciones obtenidos

ANIONES	LDM (mg/L)	LCM (mg/L)	Recuperación (%)
$\text{SO}_4^{=}$	0,0023	0,0078	99,7

ANIONES	LDM (mg/L)	LCM (mg/L)	Recuperación (%)
Cl ⁻	0,228	0,761	99,3
ANIONES	LDM (mg/L)	LCM (mg/L)	Recuperación (%)
NO ₂ ⁻	0,0024	0,0082	103,4
NO ₃ ⁻	0,0468	0,156	100,5
F ⁻	0,0025	0,0083	103,3
PO ₄ ³⁻	0,0084	0,028	88,8
BO ₃ ³⁻	4,2026	14,0087	
Br ⁻	0,0038	0,0126	93,7
HCOO ⁻	0,0105	0,0351	104,9
C ₂ O ₄ ⁼	0,0099	0,0329	89,6

Podemos observar que los límites de detección y cuantificación obtenidos son lo suficientemente bajos como para permitir realizar la determinación de estos aniones en el agua mineral natural por cromatografía iónica. Asimismo, las recuperaciones obtenidas son aceptables según el criterio de la AOAC (Association of Official American Chemists).

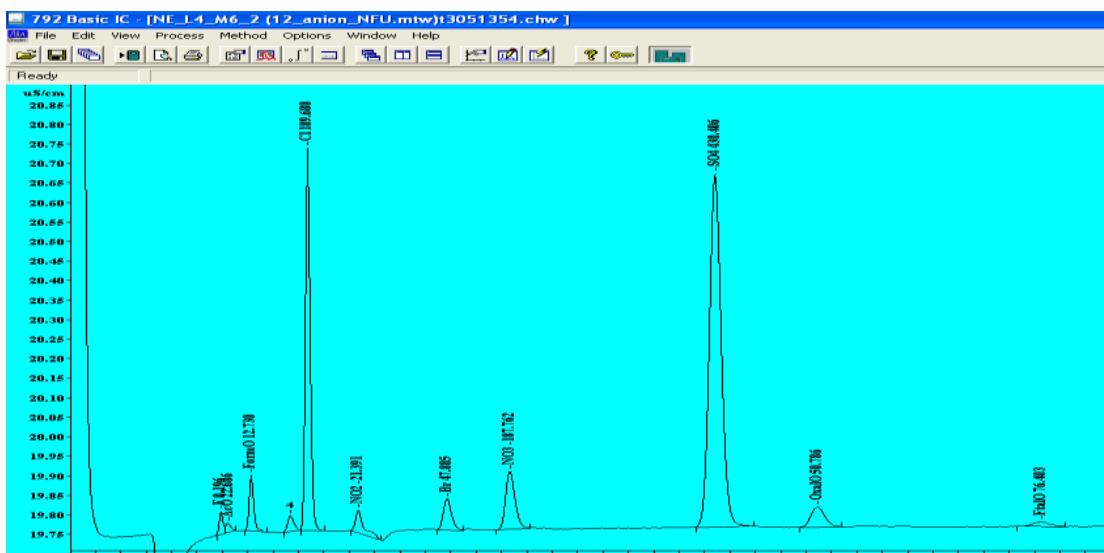


Figura II.3 Cromatograma de aniones

II.2.6.2. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección por espectrometría de masas (ICP-MS)

El procedimiento llevado a cabo para la determinación de los metales y metaloides mediante ICP-MS se realizó basándose en dos métodos de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA). Estos métodos (USEPA, US Environmental Protection Agency, 1994. Method 6020) (USEPA, US Environmental Protection Agency, 1994. Method 200.8) son EPA 6020 y EPA 200.8. Dichas determinaciones fueron realizadas en el Servicio de Investigación Agraria de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica de la Universidad de Sevilla.

Las características técnicas del equipo empleado son las siguientes:

- Equipo ICP-MS Thermo Elemental X-7 con interfase de alta sensibilidad y otra de baja selectividad para aplicaciones medioambientales.
- Cámara de nebulización con refrigeración Peltier.
- Antorcha PlasmaScreen Plus ICP, con posicionamiento automático, y con modo de operación de plasma frío.
- Sistema de focalización Unique.
- Espectrómetro de masas por cuadrupolo
- Célula de colisión CCTED
- Detector AutoRange Plus (rango dinámico > 108)
- Xi interface.
- Automuestreador Cetac ASX510
- Software PlasmalabTM

Los patrones elementales de Li, Sc, In, Tb y Bi se utilizan como patrones de control, para conocer en todo momento el porcentaje de recuperación del análisis, por lo que no se pueden determinar en las muestras reales.

De manera análoga al caso de la cromatografía iónica, los resultados obtenidos en las distintas calibraciones suelen ser bastante similares. En la Tabla

II.13 se muestran los límites de detección y cuantificación obtenidos para una de ellas, así como las recuperaciones medias obtenidas:

Tabla II.13. Límites de detección, cuantificación y recuperaciones obtenidos

ELEMENTO	LOD µg/L	LOQ µg/L	RECUP %		ELEMENTO	LOD µg/L	LOQ µg/L	RECUP %
Al	0,409	1,363	100,5		Sr	0,035	0,117	105,6
Sb	0,048	0,160	104,0		Fe	2,872	9,573	113,1
As	0,125	0,417	100,8		Mn	0,035	0,117	96,3
Ba	0,083	0,277	100,0		Mo	0,062	0,207	96,8
Be	0,035	0,117	96,0		Ni	0,126	0,420	89,7
B	0,825	2,750	99,3		Pb	0,135	0,450	90,5
Cd	0,053	0,177	103,0		Se	0,463	1,543	95,0
Cs	0,045	0,150	99,8		Tl	0,045	0,150	100,0
Zn	0,696	2,320	103,7		Ti	0,426	1,420	97,8
Co	0,040	0,133	98,4		Th	0,067	0,223	95,7
Cu	0,071	0,237	92,5		U	0,053	0,177	101,0
Cr	0,042	0,140	96,5		V	0,086	0,287	101,4

De igual modo que en el caso de la Cromatografía Iónica, podemos observar que los límites de detección y cuantificación obtenidos son lo suficientemente bajos como para permitir realizar la determinación de estos metales y metaloides en el agua mineral natural por ICP-MS. Asimismo, las recuperaciones obtenidas también son aceptables.

II.2.6.3. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con detección óptica (ICP-AES)

Este análisis se ha llevado a cabo en el CITIUS, en el servicio de microanálisis. Se realiza la determinación de una serie de cationes mayoritarios mediante la utilización de un espectrómetro de emisión mediante plasma acoplado inducido, marca: horiba jobin yvon, modelo: última 2.

Con las siguientes características:

- generador de estado sólido de 40.68 mhz
- configuración de plasma radial
- monocromador czerny-turner
- distancia focal: 1 metro
- detector: tubo fotomultiplicador
- cámara de nebulización concéntrica
- nebulizador tipo meinhard
- entrada de muestra a través de bomba peristáltica
- potencia de plasma: 1000 w
- flujo de argón para plasma: 12 l/min
- automuestreador: as500

En primer lugar, se realiza una medida semicuantitativa, para tener una idea aproximada de las concentraciones de los distintos elementos. Una vez realizada esta medida, se construyen diferentes rectas de calibrado en función de la concentración aproximada de cada uno de los elementos a medir, y se vuelve a introducir la muestra.



Figura II.4.: ICP, marca: horiba jobin yvon, modelo: última 2

II.3. MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS.

II.3.1. Aspectos generales

En primer lugar se realiza un estudio comparativo de los resultados analíticos de componentes mayoritarios (cationes y aniones) obtenidos en este trabajo de investigación con los datos analíticos de las etiquetas de los envases de las AMNs. En concreto se ha realizado la comparación para los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SiO_2 y los aniones HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- , que son los componentes que suelen aparecer en las etiquetas de los envases.

Dado el gran número de determinaciones realizadas y criterios aplicados en el estudio de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se hace necesario el empleo de herramientas matemáticas que simplifiquen el análisis de resultados y establecen criterios de aceptación de los mismos.

Se han empleado tanto la Estadística Simple para el establecimiento de criterios de evaluación de los distintos ensayos realizados como Técnicas de

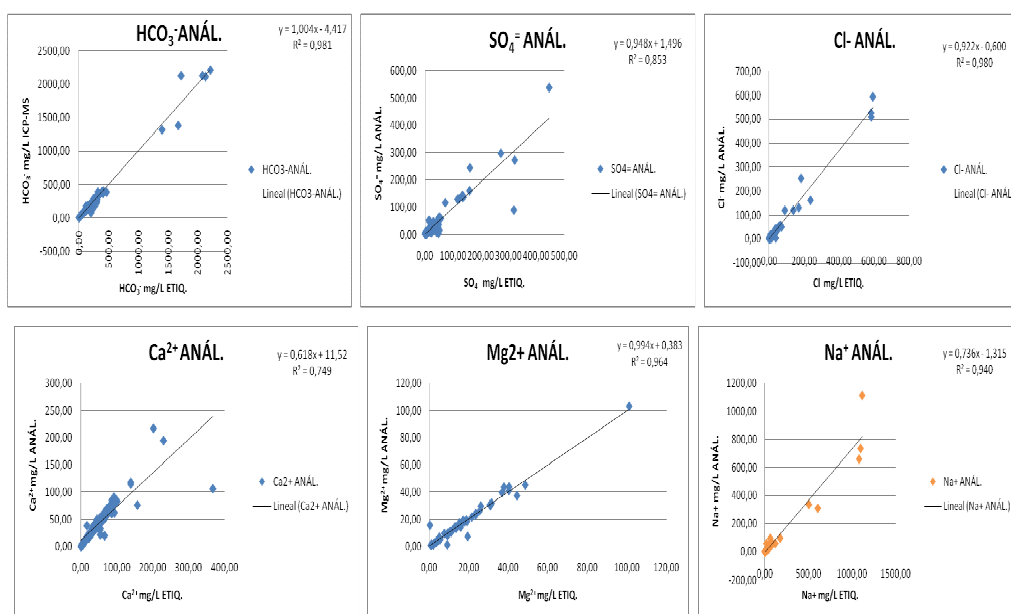
Análisis Multivariante o Método de Reconocimiento de Patrones en la interpretación y análisis de los resultados obtenidos (Miller, J.N., Miller, J.C., 1992).

A lo largo del presente apartado se describe la metodología empleada para la realización de los distintos estudios, comenzando con las herramientas más básicas utilizadas para obtener un conocimiento general del sistema objeto del estudio, para describir posteriormente las herramientas correspondientes a la estadística multivariante.

Se han realizado igualmente diversas clasificaciones hidroquímicas en base a diversos criterios y cuya metodología también se describe.

II.3.2. Estudio comparativo con los datos que figuran en las etiquetas de los envases de AMNs.

En dicho estudio hemos realizado unas gráficas de comparación entre los datos de componentes mayoritarios obtenidos en este estudio y los datos de las etiquetas de los envases. En la figura II.5 se representan las distintas graficas correspondientes a HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y SiO_2 .



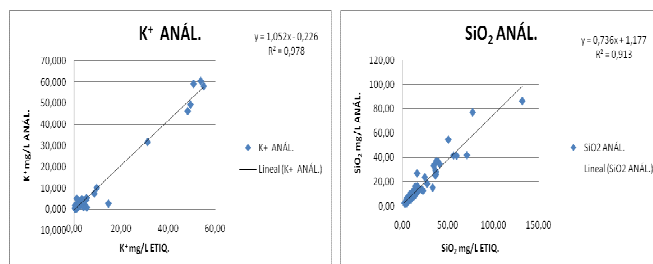


Figura II.5. Comparación de los resultados analíticos con los datos que figuran en las etiquetas de los envases de AMNs

Los coeficientes de correlación de Pearson (r) varían entre 0,865 y 0,990, valores próximos a 1 e indican una correlación lineal entre los iones, de manera que nuestros datos analíticos están de acuerdo en general con los datos analíticos de las etiquetas de los envases.

II.3.3. Análisis estadístico descriptivo

Se ha realizado el cálculo de distintos grupos de parámetros.

- Parámetros de variabilidad o dispersión de los datos
 - Valores máximo y mínimo
 - Rango y relación máximo/mínimo
 - Desviación estándar
 - Desviación estándar relativa y coeficiente de variación
 - Varianza
- Parámetros de posición:
 - Media
 - Mediana
- Parámetros de correlación entre variables:
 - Coeficiente de determinación (R^2)
 - Coeficiente de correlación de Pearson (r)

Para el cálculo de los parámetros estadísticos y las representaciones graficas se ha utilizado el programa Excel 2007 del paquete Office de Microsoft. Este programa permite todos los cálculos relativos a los determinados parámetros generales estadísticos que hemos definido antes. Con dicho software fueron realizados igualmente diversas representaciones gráficas de interés para el estudio.

II.3.4. Técnicas de Reconocimiento de Patrones

Técnicas de reconocimiento de patrones, tales como el Análisis en Componentes Principales (PCA), el Análisis Discriminante Lineal (LDA) y Las Redes Neuronales Artificiales (ANN), se han utilizado para obtener modelos de clasificación adecuados.

Para la clasificación de muestras de aguas envasadas se lleva a cabo un estudio de reconocimiento de patrones para diferenciar el origen geográfico de aguas minerales naturales envasadas. El procedimiento por el cual se generan los modelos es el que se describe a continuación.

En primera instancia se lleva a cabo el test de comparación no paramétrico denominado de Kruskal-Wallis con el fin de encontrar variables que presenten diferencias significativas entre los distintos orígenes. La detección de dichas variables se lleva a cabo también mediante un análisis de componentes principales (PCA) que obtiene nuevas variables (componentes principales, PCs) como una combinación lineal de las variables originales reteniendo la máxima información del conjunto de datos. La representación de los datos en el espacio de las nuevas variables da cuenta de las tendencias de agrupamiento de las muestras y un estudio detallado de las correlaciones entre las variables originales y los PCs indican también que variables tienen mayor capacidad diferenciadora.

Una vez observadas las tendencias de las clases, se aplica un análisis discriminante lineal (LDA) para generar un modelo lineal de clasificación. En esta tesis se emplea un modelo de inclusión sucesiva de variables por pasos, mediante el que se van incluyendo en el modelo las variables que generen una combinación lineal que maximice el cociente de la varianza entre grupos y la varianza total. En este proceso se seleccionan solo las variables que más contribuyen a la

diferenciación entre clases. Este modelo se valida mediante un procedimiento de remuestreo denominado delete-a-groupjackknife (DAGJK) en el que se sustraen muestras de la matriz original, generando el modelo con las muestras restantes y utilizando las muestras sustraídas como subconjunto de prueba para calcular las estadísticas del modelo.

Las variables seleccionadas mediante LDA se utilizan para generar un modelo de clasificación basado en algoritmos neuronales. Los modelos de redes neuronales artificiales consisten en unidades de cálculo denominadas neuronas. En una primera capa se suma para cada muestra los valores de las variables originales transformándose en una capa intermedia mediante una función denominada de activación. Las salidas de la función de activación se transforman en una probabilidad de pertenencia a cada una de las clases en una capa de salida. Al igual que en el caso del LDA, se validan los modelos mediante DAGJK.

Todos los cálculos quimiométricos, incluyendo Kruskal-Wallis, PCA, LDA y ANN, se han llevado a cabo empleando el paquete de software Statistica 8.0 de StatSoft (Tulsa, OK, USA).

II.4. CLASIFICACIONES HIDROQUÍMICAS

Según determinados parámetros físico-químicos que nos determinan la composición adecuada de las AMNs, podemos clasificar dichas aguas en función de cada uno de dichos parámetros, como son el residuo seco conductividad eléctrica, la dureza, las menciones de etiquetado según normativa y la facies hidroquímica.

II.4.1. Según RS o CE de las AMNs

Según el RS o la CE, se clasifican como de mineralización muy débil ($RS \leq 50$ mg/L), de mineralización débil (RS entre 50 y 500 mg/L), de mineralización media (RS entre 500 y 1500 mg/L) y de mineralización fuerte ($RS \geq 1500$ mg/L).

II.4.2. Según la dureza de las AMNs

Según esta dureza se clasifican como aguas blandas (dureza ≤ 50 mg/L de CaCO_3), aguas algo duras (dureza entre 50 y 100 mg/L CaCO_3), aguas duras (dureza entre 100 y 200 mg/L CaCO_3), aguas muy duras (dureza entre 200 y 1000 mg/L CaCO_3) y aguas extremadamente duras (dureza ≥ 1000 mg/L CaCO_3).

II.4.3. Según las menciones de etiquetado de las AMNs

El RD 1798/2010 establece que, según las concentraciones de determinadas sustancias disueltas, las aguas reciben una serie de menciones que deberán aparecer en el etiquetado de los envases de las aguas envasadas. Tales menciones son recibidas cuando la concentración supera una cantidad establecida, determinada para cada sustancia en particular. Estas menciones aparecen en el RD, y son: bicarbonatada ($\text{HCO}_3^- \geq 600$ mg/L), sulfatada ($\text{SO}_4^{2-} \geq 200$ mg/L), clorurada ($\text{Cl}^- \geq 200$ mg/L), fluorada ($\text{F}^- \geq 1$ mg/L), ferruginosa ($\text{Fe} \geq 1$ mg/L), cálcica ($\text{Ca}^{2+} \geq 150$ mg/L), magnésica ($\text{Mg}^{2+} \geq 50$ mg/L), sódica ($\text{Na}^+ \geq 200$ mg/L), dietas pobres en sodio ($\text{Na}^+ \leq 20$ mg/L) y acidulas ($\text{CO}_2 \geq 200$ mg/L).

II.4.4. Según las facies hidroquímica (Diagrama de Piper)

Para la clasificación de la facies hidroquímica según el diagrama de Piper fue utilizado el programa “STATISTICA” para el diagrama triangular donde se representan los componentes mayoritarios, como el trío de aniones Cl^- , SO_4^{2-} y ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) para la facies aniónica y el trío de cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) para la facies catiónica, y el programa “S-PLUS 6.1” para un diagrama romboidal (Piper-Hill-Langelier) donde se representan tanto los aniones como los cationes conjuntamente, resultando la facies global aniónica-catiónica del agua mineral natural correspondiente (figura II.6).

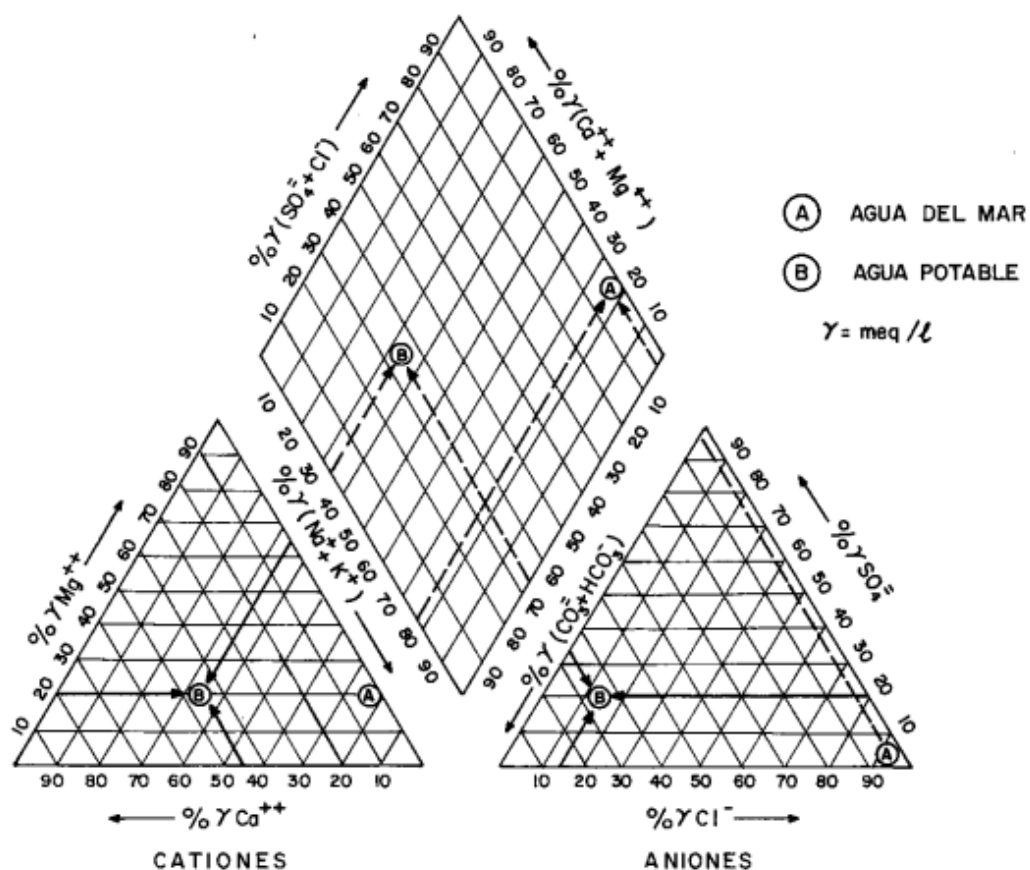


Figura II.6. Diagrama Piper para cationes y aniones y diagrama romboidal para facies catiónica-aniónica (Piper-Hill-Langelier).

En estos diagramas triangulares, cada vértice representa el 100% en uno de los cationes o aniones y cada lado los valores % de cada ión correspondiente, calculados a partir de los meq/l de cada ión. En cada una de las partes que constituyen el diagrama existen zonas triangulares más pequeñas (de las 4 en las que se puede subdividir el triángulo mayor) de predominio iónico perfectamente delimitadas; por ejemplo una zona Cálcica, una zona Magnésica, una zona Sódico potásica y una zona Mixta, y una zona Clorurada, una zona Sulfatada, una zona Bicarbonatada y otra zona Mixta (ver figura II.6.). Cada punto del diagrama viene indicado por un trío de valores de cationes o aniones, y se encontrará en una de las zonas indicadas anteriormente, determinándose de éste modo la facies catiónica o aniónica del agua mineral natural.

Los dos diagramas triangulares se pueden combinar para dar un diagrama romboidal llamado de Piper-Hill-Langelier (ver figura II.6.), en el que se incluyen tanto cationes como aniones. En este caso existen cuatro zonas romboidales más pequeñas (de las cuatro en las que se puede subdividir el rombo mayor) de predominio aniónico-catiónico perfectamente delimitadas, como son una zona bicarbonatada cálcica magnésica, una zona bicarbonatada sódica potásica, una zona clorurada sulfatada sódico potásica y una zona clorurada sulfatada cálcica magnésica. Para obtener el punto en el diagrama romboidal, solo basta prolongar en línea recta (hacia el rombo) los dos puntos de cada diagrama triangular, representativos de su carácter, y el corte (en el rombo) entre las dos líneas nos define el nuevo punto que corresponde a la calidad global del agua mineral (Figura II.7.).

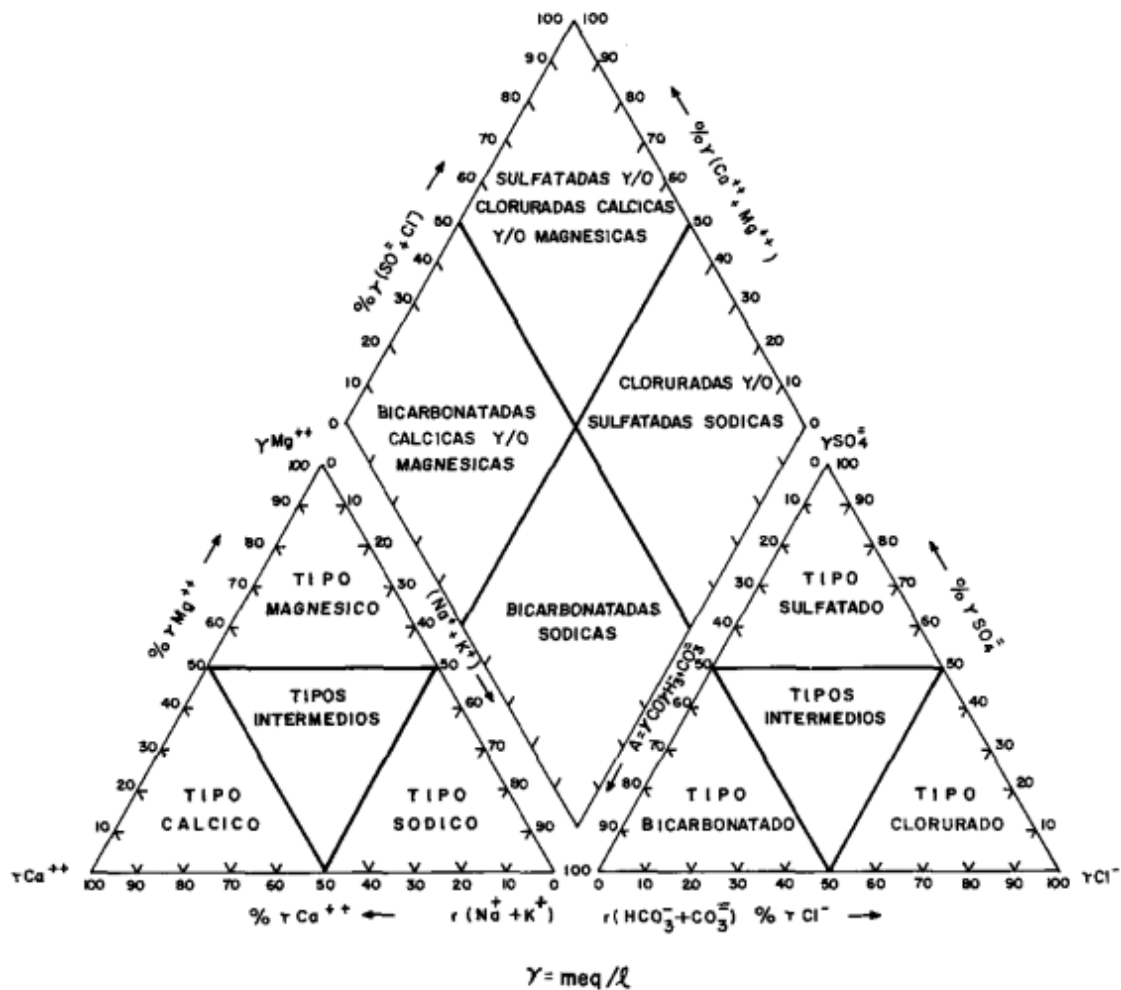


Figura II.7. Tipos de aguas deducidos de un diagrama de Piper-Hill-Langelier.

CAPITULO III.
ESTUDIO HIDROQUÍMICO EN BASE A
PARÁMETROS GENERALES Y
COMPONENTES MAYORITARIOS

III.1. INTRODUCCIÓN

Dada la gran cantidad de resultados obtenidos, y con objeto de no alargar excesivamente la extensión del presente capítulo, se ha considerado conveniente incluir las tablas de resultados y de algunos estudios parciales en los Anexos de la presente Memoria, mostrándose en el presente capítulo solo los resultados de los distintos estudios globales y espaciales realizados.

En el Anexo 1 (Tabla A1.1) se presentan los resultados correspondientes a los parámetros generales (pH, CE, E_{redox} , rH y RS) y componentes mayoritarios: cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SiO_2 , Li^+) y aniones (HCO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , Br^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$) de las 132 marcas de AMNs envasadas estudiadas en el presente trabajo. Se incluye además una muestra de agua potable preparada (agua que procede de manantial o captación y ha sido sometida a tratamiento físico-químico para que sea potable según RD 1799/2010) y otra de agua potable de la red de la ciudad de Sevilla (RD 140/2003)

Con objeto de poder realizar estudios particularizados y comparativos para las distintas comunidades autónomas, en las tablas del Anexo 2 se presentan los resultados agrupados para cada comunidad autónoma: A2.1 Andalucía, A2.2 Aragón, A2.3 Asturias-Cantabria, A2.4 Castilla la Mancha, A2.5 Castilla y León, A2.6 Cataluña, A2.7 Canarias, A2.8 Galicia, A2.9 Valencia-Murcia, A2.10. Extremadura, A2.11 País Vasco y A2.12 La Rioja.

En base a los resultados analíticos obtenidos se ha realizado en primer lugar un Análisis Estadístico de los mismos, el cual ha constado de una descripción estadística elemental y de un estudio de correlaciones. Dichos estudios se han realizado tanto a nivel global para toda España como de manera individualizada para cada comunidad autónoma. Los resultados de los estudios por comunidades autónomas aparecen recogidos en los Anexos 3 y 4.

Tras la realización de los estudios estadísticos, se han realizado estudios hidroquímicos en base a la mineralización / residuo seco, a la dureza, a las menciones de etiquetado y a la facies hidroquímica. Estos estudios se han realizado igualmente tanto a nivel global como por comunidades. Los

resultados correspondientes a los estudios por comunidades están recogidos en las tablas y representaciones graficas de los Anexos 5, 6, 7 y 8.

III.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

III.2.1. Descripción estadística elemental

III.2.1.1. Estudio global

En la Tabla III.1 vienen recogidos los diferentes parámetros estadísticos elementales de las distintas características físico-químicas de las 134 muestras de AMNs envasadas estudiadas.

Tabla III.1. Descripción estadística elemental de los parámetros generales y componentes mayoritarios y minoritarios de las AMNs estudiadas

PARÁMETROS QUÍMICOS	pH	CE μS/cm	E _{redox} mV	rH	DUREZA mg/L CaCO ₃	R.S mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ⁼ mg/L	Cl ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
LDM							1,2200	0,0023	0,2280	0,0024	0,0468	0,0025
NºDATOS	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134
MÁXIMO	8,39	4140,00	225	29,91	965,54	2145,08	2214,00	537,20	594,00	0,0606	52,47	7,7000
MÍNIMO	5,11	23,20	149	22,74	3,90	11,96	4,12	0,71	0,51	0,0024	1,50	0,0025
RANGO	3,28	4116,80	76	7,18	961,64	2133,12	2209,88	536,49	593,49	0,0582	50,97	7,6975
MEDIANA	7,95	324,50	181	28,09	142,60	168,13	173,24	12,26	8,54	0,0024	5,52	0,1036
PROMEDIO	7,54	476,20	181	27,50	168,50	246,66	257,57	34,13	29,96	0,0037	8,45	0,2936
DESVEST	0,86	641,79	16	1,70	138,87	332,54	374,87	65,48	84,42	0,0072	7,48	0,7684
VARIANZA	0,73	411896	243	2,89	19286	110582	140528	4287	7127	5,2E-05	55,94	0,5904
COEF.VAR.	0,11	1,35	0	0,06	0,82	1,35	1,46	1,92	2,82	1,92	0,89	2,62

Tabla III.1 (continuación)

PARÁMETROS QUÍMICOS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
LDM	0,0084	4,2026	0,0038	0,0105	0,0099	0,014	0,001	0,002	0,012	0,024*	0,001
NºDATOS	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134
MÁXIMO	1,7388	391,12	3,869	3,1286	0,2222	216,69	102,99	1115,00	60,55	86,41	5,6108
MÍNIMO	0,0084	1,77	0,081	0,0105	0,0099	0,45	0,37	0,62	0,25	1,01	0,0010
RANGO	1,7304	389,35	3,788	3,1181	0,2123	216,25	102,62	1114,38	60,30	85,40	5,6098
MEDIANA	0,0084	4,20	0,164	0,0105	0,0099	37,02	9,40	7,32	1,37	8,86	0,0173
PROMEDIO	0,0347	23,02	0,275	0,0476	0,0173	43,32	14,63	35,83	3,95	12,77	0,1852
DESVEST	0,1800	43,42	0,523	0,3121	0,0263	33,85	15,58	131,96	10,58	13,34	0,6755

PARÁMETROS QUÍMICOS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
VARIANZA	0,0324	1885	0,274	0,0974	0,0007	1145,98	242,69	17413	111,86	177,98	0,4563
COEF.VAR.	5,18	1,89	1,905	6,56	1,5174	0,78	1,06	3,68	2,68	1,04	3,65

En primer lugar se puede observar que, salvo en el pH, E_{redox} y rH, la amplitud o rango de los datos resultan muy elevados en la mayoría de los parámetros químicos de las muestras, lo que significa que existe una diferencia muy grande entre el valor máximo y el valor mínimo de los datos, siendo el valor máximo muy elevado, en cuyo caso la mediana y promedio de los parámetros químicos son muy diferentes. En cuanto a las medidas de variabilidad o dispersión, como su valor depende de la media, no se recomienda su uso porque resultan valores excesivamente elevados y no representativos de la realidad. Así, la desviación estándar mide la variación promedio alrededor de la media aritmética y un valor grande representa una dispersión muy grande, lo que no es representativo de todos los datos. Los valores del coeficiente de variación también resultan demasiado elevados, casi todos superiores al 100%, lo que tampoco es representativo.

En realidad, los valores máximo elevados se dan en muy pocas muestras (11 muestras, que suponen un 8,2 % del total) y corresponden a las marcas con la numeración siguiente de la Tabla A1: 20, 30, 31, 79, 87, 101, 102, 105, 111, 128 y 130. Estas muestras corresponden a algunos de estos tipos:

- 3 muestras (87, 111 y 128) muy mineralizadas con RS > 1500 mg/L, y que contienen todas las menciones propias de las aguas mineromedicinales (menciones bicarbonatada, clorurada, sódica, fluorada), aunque también se envasan como aguas minerales naturales. En estos casos, las aguas de mención bicarbonatadas, con $[\text{HCO}_3^-] \geq 600$ mg/l, tienen efecto neutralizante de la secreción gástrica y estimula la digestión, y las de mención cálcicas ($\text{Ca}^{2+} \geq 150$ mg/L) y magnésicas ($\text{Mg}^{2+} \geq 50$ mg/L) representan una sobrecarga renal importante. En cuanto a la dureza de estas muestras, contienen valores entre 100 y 200 mg/L de CaCO_3 , lo que las clasifica como “aguas duras”. Los valores de litio superan 1 mg/l, en concreto 1,16; 3,355 y 3,262 mg/L y los de fluoruro presentan los valores de

7,70 mg/L , superando el VP según RD 1798/2010, que es 5 mg/L, y 3,18 mg/L

- 4 muestras (20, 30, 105 y 130) de mineralización media, con RS entre 500 y 1500 mg/L, 3 de ellas de mención bicarbonatadas, 1 sulfatada, 1 fluorada, 2 cálcicas, 2 magnésicas y 2 sódicas. En cuanto a la dureza, 3 muestras presentan valores superiores a 200 mg/L de CaCO_3 , clasificándose como “muy duras” y una muestra es “algo dura”. De los valores de litio, uno supera los 5 mg/L.
- 3 muestras (79, 101, 102) de mención sulfatadas y que no presentan otras menciones de etiquetado. Este tipo de muestras son utilizadas fundamentalmente como aguas mineromedicinales, de categorías sulfatadas. Las 3 están clasificadas como “muy duras”.
- Una muestra (31), de mención fluorada con valor 2,58 mg/L, sin otras menciones de etiquetado, y clasificada como “algo dura”.

Si eliminamos estas 11 muestras nos resulta una descripción estadística más representativa de la mayoría de las muestras, la cual se indica en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Parámetros estadísticos de las 123 muestras restantes de AMN envasadas estudiadas tras la eliminación de los valores más altos

PARÁMETROS QUÍMICOS	pH	CE $\mu\text{S/cm}$	E_{redox} mV	rH	DUREZA mg/L CaCO_3	R.S mg/L	HCO_3^- mg/L	$\text{SO}_4^{=}$ mg/L	Cl^- mg/L	NO_2^- mg/L	NO_3^- mg/L	F^- mg/L
LDM							1,2200	0,0023	0,2280	0,0024	0,0468	0,0025
NºDATOS	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123
MÁXIMO	8,39	870,00	225	29,65	374,12	450,78	399,55	143,58	131,64	0,0606	52,47	0,9807
MÍNIMO	5,11	23,20	149	22,74	3,90	11,96	4,12	0,71	0,51	0,0024	1,50	0,0025
RANGO	3,28	846,80	76	6,92	370,21	438,82	395,43	142,87	131,13	0,0582	50,97	0,9782
MEDIANA	7,95	309,00	178	28,11	142,06	160,09	170,80	10,91	7,41	0,0024	5,47	0,0917
PROMEDIO	7,56	335,72	181	27,53	152,87	173,88	180,44	22,82	15,43	0,0039	8,17	0,1628
DESVEST	0,84	183,97	15	1,69	100,71	95,31	100,50	30,44	21,74	0,0075	7,06	0,1962
VARIANZA	0,71	33844	0,00	2,86	10142	9085	10101	926	473	5,6E-05	49,81	0,0385
COEF.VAR.	0,11	0,55	0,086	0,06	0,66	0,55	0,56	1,33	1,41	1,9432	0,86	1,2049

TABLA III.2 (continuación)

PARÁMETROS QUÍMICOS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
LDM	0,0084	4,2026	0,0038	0,0105	0,0099	0,014	0,001	0,002	0,012	0,024	0,001
NºDATOS	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123
MÁXIMO	1,7388	391,12	0,370	3,1286	0,0839	90,38	45,05	78,80	10,11	86,41	1,3377
PARÁMETROS QUÍMICOS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
MÍNIMO	0,0084	1,77	0,081	0,0105	0,0099	0,45	0,37	0,62	0,25	1,01	0,0010
RANGO	1,7304	389,35	0,289	3,1181	0,0740	89,93	44,68	78,18	9,87	85,40	1,3367
MEDIANA	0,0084	4,20	0,161	0,0105	0,0099	35,18	8,93	6,72	1,30	8,72	0,0166
PROMEDIO	0,0371	21,90	0,171	0,0509	0,0135	39,50	13,15	11,31	1,64	11,60	0,0638
DESVEST	0,1878	42,20	0,057	0,3256	0,0110	25,60	12,01	13,58	1,39	11,80	0,2032
VARIANZA	0,0353	1781	0,003	0,1060	0,0001	655,37	144,34	184	1,93	139,18	0,0413
COEF.VAR.	5,0638	1,93	0,336	6,4008	0,8132	0,65	0,91	1,20	0,85	1,02	3,1831

De la consideración de los resultados de esta tabla podemos extraer las siguientes conclusiones.

- Para algunos parámetros (pH, E_{redox}, rH) la mediana y el promedio son bastante similares, lo que indica que la media es representativa del conjunto de los datos, mientras que para otros (bicarbonatos, sulfatos, cloruros, etc.) son muy diferentes. En estos casos la mediana es más representativa de los datos, pues existen valores extremos muy elevados, y todas las observaciones extremas harán que la media se desplace en esa dirección; sin embargo, la mediana no se ve afectada por las observaciones extremas al no depender de los valores que toma la variable sino del orden de las mismas.
- Muchos parámetros (sulfatos, cloruros, fluoruros, magnesio, etc) tienen un coeficiente de variación próximo o superior a la unidad, indicando una dispersión de datos muy grandes y una gran heterogeneidad de estos.
- Los valores del pH se mueven en el intervalo (5,11–8,39), con un rango pequeño de 3,28, valores cuyo mínimo está por encima de los datos registrados por Bertoldi et al, (2010), Birke et al, (2010) y Rosborg et al, (2005) que dan valores más ácidos, y similar al de Naddeo et al, (2008). Las aguas con gas tienen un pH<6,5 debido a su concentración de CO₂. Hay 23 muestras que presentan valores de pH menor de 6,5 (17,2%), de las cuales

16 son carbonatadas. El valor mediana está en 7,95, que es un valor normal para aguas subterráneas (oscila entre 6,5 y 8,5) y el VP para aguas de manantial según RD 1798 / 2010 está entre 6,5 y 9,5. No hay un estándar para el agua mineral. Su desviación estándar (0,84) indica escasa variabilidad (una dispersión del 11% respecto a la media).

- En cuanto al E_{redox} , su valor está dentro de los habituales en las aguas subterráneas (entre 149 y 225 mV), resultando los rH calculados superiores a 27,7 (a excepción de las aguas ácidas y con gas con valores menores de 24), lo que es característico de un medio oxidante, que favorece la oxidación de los compuestos orgánicos y el paso a las formas oxidadas más altas ($\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , CO_2). Su coeficiente de variación (6% de variabilidad respecto a la media) es relativamente pequeño.
- La conductividad de un agua natural está mediatizada por el terreno que atraviesa y por la posibilidad de disolución de rocas y materiales, el tipo de sales presentes, el tiempo de disolución, temperatura, gases disueltos, pH y toda la serie de factores que pueden afectar la solubilidad de un soluto en agua. A modo de ejemplo, las conductividades de las aguas de la zona mediterránea de la Península Ibérica (terrenos fundamentalmente calizos) suelen ser estadísticamente superiores a las que presentan las aguas del resto granítico de aquella ($> 1000 \mu\text{S/cm}$ frente a $< 500 \mu\text{S/cm}$). En las aguas envasadas analizadas la CE se mueve en el intervalo (23,20 – 870) $\mu\text{S/cm}$, con rango elevado, que con su alto valor de desviación estándar nos indica la gran variabilidad de estos datos (55% de dispersión alrededor de la media), lo que supone que existe una gran diversidad de aguas minerales naturales en cuanto a su mineralización. Ninguna muestra excedió los niveles de acción de la UE de 2500 $\mu\text{S/cm}$, específicas para aguas de manantial (RD 1798/2010), a excepción de las muestras eliminadas de valores elevados indicadas al principio del capítulo, cuyos valores de CE están por encima de 1700 $\mu\text{S/cm}$, las muestras 20, 30, 87, 105, 111, 128 y 130, algunas de las cuales superan el nivel de acción de la UE (muestras 87, 111 y 128 de valores respectivos 4140, 4070 y 3940 $\mu\text{S/cm}$). Según esto el intervalo real sería (23,20 – 4140) $\mu\text{S/cm}$, que es algo más bajo que el

registrado por Bertoldi et al, (2010) ($19 - 6540 \mu\text{S/cm}$), Birke et al, (2010) ($38,1 - 6340 \mu\text{S/cm}$) y Rosborg et al, (2005) ($61,4 - 5270 \mu\text{S/cm}$).

- Tanto el RS como la CE informan sobre el contenido salino de un agua. Las aguas subterráneas poseen contenidos en sales disueltas en general, más altos que los del agua de superficie a consecuencia del mayor tiempo de contacto entre agua y terreno, lo que podemos encontrar con el RS del agua potable de Sevilla ($120,79 \text{ mg/L}$), agua superficial, que salvo 39 muestras de mineralización muy débil y débil, el resto tiene RS mucho mayores que éste por ser aguas subterráneas. El agua potable preparada también presenta un valor similar al del agua potable de Sevilla ($100,82 \text{ mg/L}$), lo que representa una mineralización próxima a muy débil, mientras que el agua de manantial presenta un valor de $111,40 \text{ mg/L}$, también próximos a muy débil. Desde el punto de vista del consumo humano, el uso de aguas que contengan más de 1000 mg/L de sólidos totales en disolución es desaconsejable tanto por las propias sales, como por su efecto productor de sabor salino o salobre. En las aguas analizadas para el RS, sus valores se mueven en el intervalo ($11,96 - 450,78 \text{ mg/L}$), aunque en general son aguas de mineralización débil ($50 - 500 \text{ mg/L}$), algunas de las cuales están recomendadas para la elaboración de los preparados alimenticios infantiles y para personas con problemas de riñón. Pero si consideramos las muestras eliminadas (20, 30, 87, 105, 111, 128 y 130), el intervalo real sería ($11,96 - 4140$) mg/L , valores que son más bajos que los registrados en la literatura, aunque similar al registrado por Rosborg et al, (2005). Respecto al coeficiente de variación, los datos tienen una dispersión del 55% (desviación estándar de 95,31) lo que indica una dispersión de datos grande, es decir, datos muy heterogéneos.
- En base a los valores de la mediana de aniones y cationes mayoritarios, se puede comprobar la secuencia de Chebotarev para los datos (Chebotarev, I. I., 1955), pues, comparando para los aniones y cationes que se corresponden, en general se observa que, para una misma muestra, la concentración de HCO_3^- es mayor que la de $\text{SO}_4^{=}$ y esta mayor que la de Cl, por ejemplo las muestras 1 ($170,8 - 43,7 - 21,5$), 2 ($283,7 - 7,3 - 2,3$), 3

(295,9 - 6,6 - 1,3), etc., mientras que la concentración de Ca^{2+} es mayor que la de Mg^{2+} y esta mayor que la de Na^+ y mayor que la de K^+ por ejemplo para las mismas muestras 1 (42,53 – 15,85 – 13,45 – 0,64), 2 (58,44 – 21,76 – 1,42 – 0,66), 3 (55,66 – 20,35 – 1,14 – 0,82). Esto es debido a que las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas, después predomina el sulfato y las aguas más salinas son cloruradas y en la composición catiónica las sales cálcicas son primera, después las sales magnésicas y por último las sales sódico-potásicas. Esta secuencia, que se cumple en líneas generales, se debe a la solubilidad y abundancia en el subsuelo de las distintas sales.

- Los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales están íntimamente relacionados con el ciclo del nitrógeno. En forma oxidada constituye una relativamente importante fracción en los suelos y sustancias orgánicas (tejidos de animales o vegetales que lo extraen de la atmósfera para su metabolismo). En las rocas sin embargo sólo se presenta como elemento minoritario. Los procesos de oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua están influenciados por fenómenos biológicos y, en consecuencia, los productos finales dependerán del número y tipo de organismos que intervengan en ellos. El ión nitrito (NO_2^-) puede estar presente en las aguas bien como consecuencia de la oxidación del NH_3 , como resultado de la reducción microbiana o no, de los nitratos. Su presencia en el agua ha de considerarse como un indicio fundado de una posible contaminación reciente (dada su inestabilidad) y, tal vez de la impotabilidad del agua debida a la toxicidad de este ión, consecuencia de su acción metahemoglobizante o hipotensiva. Los nitratos (NO_3^-) pueden estar presentes en las aguas subterráneas bien como resultado de la disolución de rocas que los contengan, lo que ocurre raramente, o bien por la oxidación bacteriana de materia orgánica. Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg/L.

En las aguas envasadas analizadas la mayoría de los NO_2^- están por debajo del LDM (0,0024 mg/L), salvo 6 muestras que presentan valores por

encima de 0,01 mg/L. Se trata de las muestras 4 (0,0113 mg/L), 40 (0,0174 mg/L), 45 (0,0606 mg/L), 65 (0,0326 mg/L), 68 (0,0471 mg/L) y 82 (0,0259 mg/L). Según la legislación vigente el valor paramétrico (VP) del nitrito es 0,1 mg/L para aguas minerales naturales y 0,5 mg/L para aguas de manantial.

Para los NO_3^- , la mayoría se mueven en el intervalo (1,50-20) mg/L, a excepción de 5 muestras que tienen valores por encima de 20 mg/L, siendo el nivel conveniente de menos de 25 mg/L para lactantes o niños pequeños (Reglamento Técnico Sanitario y RD 140/2003), existiendo una muestra con un valor de 52,47 mg/L (muestra 81) algo por encima de su VP (50 mg/L) para las AMNs y aguas de manantial.

- El ión fluoruro (F^-) parece estar relacionado con la alteración de rocas plutónicas y se encuentra en la litosfera en diversos minerales, como topacio fluorita (CaF_2), fluorapatito ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), etc., así como integrante de algunas micas (flogopita). Dada la escasa solubilidad de estas rocas y minerales, la presencia de fluoruro en aguas es minoritaria. Su concentración raramente sobrepasa 2 mg/l, pudiendo ser mayor en zonas volcánicas ricas en rocas fluoradas y en algunas aguas minerales. En este sentido, aguas minerales de la cornisa cantábrica española (hasta 6 mg/L) están abundantemente fluoradas. El flúor es esencial para la estructura ósea y dental de los animales superiores y el hombre. En contenidos superiores a 1 mg/L (aguas fluoradas según RD 1798/2010) puede ser nocivo mientras que si no está presente o su concentración es ínfima pueden producirse caries. En las aguas envasadas analizadas los fluoruros se mueven en el intervalo (0,0025-0,981) mg/L muy por debajo del VP de nuestra legislación para AMN (5 mg/L), con un coeficiente de variación de 1,112, lo que indica una dispersión de datos grande, es decir, datos muy heterogéneos. El agua con fluoruro de apoyo se define como agua que contiene una concentración de fluoruro > 1 mg/L (agua de mención fluorada según RD 1798/2010). Sin embargo una concentración de fluoruro por encima de 1,5 mg/L puede causar fluorosis (acumulación de flúor en dientes y huesos), de manera que la concentración del fluoruro debe aparecer en la etiqueta solo cuando es superior a 1,5 mg/L, en cuyo texto debe figurar lo

siguiente: “contiene más de 1,5 mg/L de fluoruro. No es adecuada para el consumo regular de bebés o niños menores de 7 años” (RD 1798/2010)

- Los fosfatos, salvo 4 muestras que tienen valores por encima del LDM (0,0084 mg/L), el resto están por debajo de dicho LDM. Las muestras son la 7 (1,0381 mg/L), 25 (0,5769 mg/L), 74 (0,1662 mg/L) y 80 (1,7388 mg/L). Los fosfatos y compuestos de fósforo se encuentran en las aguas naturales en pequeñas concentraciones y su origen es el lixiviado de los terrenos que atraviesa, o por contaminación orgánica. Actualmente existe una fuente contaminante de fósforo artificial, por el uso de los detergentes polifosfatados. En lo referente a las aguas de consumo humano, un contenido elevado modifica las características organolépticas y dificulta la floculación - coagulación en las plantas de tratamiento. Es uno de los factores a tener en cuenta cuando hay un desarrollo exuberante de algas en una conducción de agua. La forma asimilable del fósforo es el ión fosfato, aunque en el agua a veces se encuentran compuestos fosforados en estado coloidal o en forma de fósforo elemental. La reglamentación técnico-sanitaria española adopta como valor orientador de calidad hasta 170 µg/L de fósforo en agua, y hasta 400 µg/L en P_2O_5 . Como valor máximo tolerable se permite hasta 2,15 mg/L en fósforo y 4,92 mg/L en P_2O_5 . Las AMNs envasadas no presentan VP para los fosfatos, ya que no deben contenerlo y si lo contienen es por motivos de contaminación.
- Los boratos se mueven en el intervalo (1,8-391,1) mg/L, con rango elevado, pero eliminando el único valor máximo de 391,1 mg/L, el nuevo intervalo está en (1,8-124,7), con los datos muy dispersos. No existe un VP para las aguas minerales pero si lo hay para las aguas de manantial (1 mg/L de B = 5,44 mg/L de BO_3^{3-}). Sin embargo, concentraciones de B de hasta 100 mg / L, se conocen que están presentes en el agua mineral y termal como, por ejemplo, el muy soluble ácido ortobórico (H_3BO_3) (Senften, 1971). El boro (B) a pesar de ser un constituyente minoritario en la mayoría de las aguas es esencial en pequeñas cantidades para el crecimiento de las plantas. En concentraciones excesivas es perjudicial tanto en los suelos como en las aguas de riego pudiendo ser tóxico para ciertas plantas en concentraciones

relativamente bajas. El nivel de acción alemán de 30 mg/L de borato (5,5 mg/L de B) para el agua mineral es superado por 27 muestras de AMNs envasadas, el 20% del total (MTVO, 1984, 2006). Procede de la alteración de rocas ígneas, gases volcánicos, agua marina -que contiene 4.6 mg/L de este elemento y desde la que puede vaporizarse-, terrenos evaporíticos y de detergentes.

- En los bromuros el intervalo de los valores está en (0,081 – 3,869) mg/L con LDM 0,072 mg/L y mediana de 0,164 mg/L, valores que están en consonancia con los de Birke et al, (2010) y Naddeo et al, (2008), pero muchos más bajos que los de Rosborg et al, (2005) y Missund et al, (1999); existen 10 muestras con valores elevados por encima de 0,25 mg/L, y el resto se encuentran en el intervalo (0,081-0,249) mg/L, aunque la mayoría está por debajo de 0,20 mg/L. Los datos en general están relativamente poco dispersos, lo que viene señalado por el valor del coeficiente de variación (33,6% de dispersión alrededor de la media). El ión bromuro (Br^-) se comporta de modo similar al cloruro (Cl^-) pero es mucho menos abundante. En agua de mar está en concentraciones de 65 mg/l. La relación Cl/Br^- es generalmente mucho mayor en aguas continentales que en el agua del mar.
- Los valores del formiato están por debajo de LDM (0,0105 mg/L), salvo dos muestras con valores relativamente altos, la muestra 9 (3,129 mg/L) y la 104 (1,858 mg/L). No existe VP para las AMNs envasadas ni para las aguas de manantial. El ácido fórmico es muy soluble en agua y es el ácido que inyectan algunas hormigas al morder y abejas al picar. Se encuentra como componente natural de la miel (González Acuña et al., 2005), y es una de las sustancias, junto con el ácido oxálico y el ácido tartárico, generadoras del picor producido por algunas ortigas (Fu, H.Y. et al, 2006). El ácido fórmico también se encuentra presente en la troposfera y es parcialmente responsable de la lluvia ácida (Keene, W.C. y Galloway, J.N., 1988). Los orígenes de su presencia son aun especulados pero algunos autores la han relacionado con el ácido fórmico liberado por las hormigas del Amazonas

(Graedel, T.E. y Eisner, T., 1988). Pese a ser un ácido de origen natural, es relativamente fuerte. En el agua se disocia produciendo formiato.

- En cuanto al oxalato, salvo 15 muestras, los valores están por debajo de LDM (0,0099 mg/L). El mayor valor corresponde a la muestra 110 (0,0839 mg/L) y el más pequeño a la muestra 134 (0,0227 mg/L). En las AMNs no existe VP para este compuesto.

El ácido oxálico se produce en estado natural en forma de oxalato de potasio o de calcio en las raíces y rizomas de muchas plantas, como la acedera, el ruibarbo, la remolacha, acelgas, espinacas, perejil, cacao, té y las plantas de la familia *Oxalis*. Algunas especies de *Penicillium* y *Aspergillus* convierten el azúcar en oxalato de calcio con un rendimiento del 90% en condiciones óptimas. La forma de dihidrato translúcido (polvo blanco) es soluble en agua, el 12,5% en masa, cuya solubilidad depende de la temperatura, aumentando aquella con ésta. Sin embargo las sales no alcalinas de oxalato son insolubles en agua. Reacciona con bases formando oxalatos. En solución acuosa es sensible a la luz y al aire, formando dióxido de carbono. Este ácido puede irritar el esófago y el estómago cuando se ingiere, y causar daño renal (cálculos, oliguria, albuminuria, hematuria). Es letal en dosis altas, ya que el precipitado de oxalato de calcio provoca obstrucción renal. Aparece en la orina de los animales y humanos en forma de oxalato de calcio y ácido oxalúrico ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$). Las personas sanas pueden comer alimentos que contienen ácido oxálico u oxalatos, pero en pequeña cantidad, y no se recomienda para las personas con cálculos renales, gota o artritis. La ingesta de calcio o magnesio inhibe el paso de ácido oxálico a la sangre desde el tracto gastrointestinal. Debido a su capacidad para unirse a ciertos minerales como el calcio, hierro, sodio, potasio o magnesio, el consumo de alimentos ricos en ácido oxálico puede causar deficiencias nutricionales.

En animales y humanos, las sales de ácido oxálico (oxalatos) son el principal componente de los cálculos renales (piedras en el riñón). Se usa principalmente para el blanqueado de textiles, cuero y madera, y también

como agente mordiente (fijante) para las tinturas. Papel secundario en la elaboración del vino y cerveza, el ácido oxálico está presente en el vino en forma de complejos de oxalato de hierro (III). Cuando el vino se embotella, la reducción del hierro (III) liberado del oxalato precipita en forma de oxalato de calcio.

- El Silicio está muy difundido en la naturaleza, prácticamente en todas las rocas (silicatos, feldespatos, etc.) y los silicatos de mayor solubilidad son los de sodio y potasio que se disuelven tras meteorizarse previamente el mineral origen. La sílice en un agua responde a dos estados: sílice coloidal o disuelta (ácido silícico) que se halla en un equilibrio de polimerización y despolimerización como el siguiente: $n(\text{SiO}_2) + 2n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n(\text{SiOH})_4$ siendo la solubilidad de la sílice coloidal de unos 120-140 mg/L y estando afectada la del ácido silícico por otros iones en disolución (el Al^{3+} lo precipita) y por su disociación ($\text{pH} > 9.0$) que incrementaría la solubilidad. El Si está presente casi exclusivamente como ácido ortosilícico unionizado $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ (Krauskopf, 1956). El ácido silícico disuelto es derivado de la acción de los agentes atmosféricos o descomposición de los silicatos, de la disolución del ácido silícico amorfo o por las temperaturas extremas (Michel, 1997).

En las aguas minerales analizadas la sílice se mueve en el intervalo (1,01-85,41) mg/L, con LDM de 0,0086 mg/L y mediana de 8,86 mg/L, valores máximos que se asemejan bastante a los registrados por Birke et al, (2010) (86,46 mg/L) pero algo más altos que los registrados por Rosborg et al, (2005) (33,81 mg/L) y Missund et al, (1999) (43,23 mg/L); pero tiene 7 muestras con valores por encima de 30 mg/L, caracterizadas como muestras síliceas. El resto de valores están muy dispersos, lo que viene indicado por su elevado coeficiente de variación (1,02). La concentración normal de ácido silícico en agua está entre 1 y 30 mg/L y el agua de formación de los pozos de petróleo tiene concentraciones entre 30 y 95 mg/L de SiO_2 (Krejci-Graf, K., 1963, 1978). Desde el punto de vista del agua potable parece haberse encontrado relación positiva entre el consumo de aguas con contenidos del orden de 15-20 mg/L de SiO_2 y bajos niveles de incidencia de enfermedades coronarias.

- Los valores del litio están todos por debajo de 1 mg/L a excepción de las muestras 52, 59 y 60 con valores por encima (entre 1,2 y 1,4 mg/L). El intervalo absoluto es (0,001 – 5,611) mg/L, con LDM de 0,001 mg/L y mediana de 0,017 mg/L, valores que son más o menos similares a los registrados por Bertoldi et al, (2010), Naddeo et al, (2008), y Krachler y shotyk, (2009), aunque más altos que los registrados por Birke et al, (2010), Rosborg et al, (2005) y Missund et al, (1999). De todas formas la mayoría de los valores están en el intervalo (0,001- 0,195) mg/L.
- Una vez realizada la descripción estadística de los distintos parámetros, a continuación se realiza un estudio comparativo con los resultados obtenidos en este trabajo y los obtenidos en aguas minerales de otros países (AL=Alemania, IT=Italia y EU=Europa) correspondientes a los trabajos de Birke, (2010), Naddeo, (2008) y Bertoldi, (2011), respectivamente:

Los LDM no se dan para los parámetros pH, CE y RS en ninguno de los tres trabajos y el trabajo italiano no da valores numéricos de dicho LDM por lo que los datos de la relación IT/ES tampoco se dan. La relación AL/ES es menor que la unidad para los parámetros SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y Br^- , es decir, los LDM de Alemania son menores que los de España, mientras que es mayor de 1 en HCO_3^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y SiO_2 , siendo los datos de Alemania mayores que los de España, y en algunos casos bastante mayores, caso del Na^+ que es 50 veces mayor y Mg^{2+} 10 veces mayor. Para la relación EU/ES todos los datos disponibles son mayores de la unidad salvo el caso de NO_3^- que es menor de la unidad y NO_2^- que es la unidad, siendo alguno de ellos bastante mayor, en concreto Mg^{2+} que es 500 veces mayor y Na^+ 250 veces mayor.

Para los valores mínimo, la relación AL/ES presenta 8 valores menores de 1 y 8 valores mayores de 1, muchos de ellos con valores próximos a 1, como pH, CE, HCO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ . Otros, en cambio, son mucho mayores de 1, como RS, F^- , NO_2^- , Ca^{2+} y PO_4^{3-} , o mucho menores de 1, como SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ y Br^- . Para la relación IT/ES hay 8 datos que no presentan valor debido a no poseer los datos de valores de LD italianos y 8 datos con valores, entre los cuales hay 5 valores mayores de 1 pero

próximos a 1 y tres valores menores de 1, es decir, en general hay grandes similitudes entre los datos italianos y los españoles. En cuanto a la relación EU/ES, existen 4 datos (RS , PO_4^{3-} , SiO_2 y Br^-) sin valor por no poseer valores de esos parámetros el trabajo europeo; del resto existen 8 datos próximos a 1 y 4 datos más separados de la unidad de los parámetros F^- , NO_3^- , NO_2^- y K^+ respectivamente.

De la mediana se dispone de todos los datos salvo para los parámetros PO_4^{3-} , SiO_2 y Br^- de Europa. De la relación AL/ES casi todos los datos son mayores de 1, salvo 4 datos menores de 1 (pH , NO_3^- , NO_2^- y Br^-); de todos ellos 4 datos son próximos a 1. De la relación IT/ES se dispone de todos los datos, y casi todos son mayores de 1 salvo pH y PO_4^{3-} con valor menor de 1 pero próximo a 1. La relación EU/ES presenta casi todos los datos mayores de 1, salvo pH , con valor próximo a 1, y NO_3^- ; y de todos los mayores de 1, 10 datos son próximos a 1.

Del máximo no se disponen de valores para PO_4^{3-} , SiO_2 y Br^- de Europa. La relación AL/ES presenta 10 datos próximos a 1 y 5 datos variables mayores de 1. La relación IT/ES presenta 7 datos próximos a 1, y la mayoría son mayores de 1, salvo NO_3^- y PO_4^{3-} con valores menores de 1 pero próximos a 1. La relación EU/ES es en su mayoría mayor de 1, salvo NO_3^- con valor menor de 1 pero próximo a 1. De entre todos ellos existen 7 valores próximos a 1.

En cuanto a la relación máximo/mínimo, los datos alemanes son casi iguales a los españoles en 9 parámetros aunque destacan como muy diferentes $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , F^- , NO_3^- , K^+ , PO_4^{3-} y Br^- . Respecto a los datos italianos, todos son mayores que los españoles, salvo 8 parámetros que no tienen valor, correspondientes a datos de Italia que no tienen valor. La relación EU/ES presenta todos los valores mayores que 1, salvo el dato de F^- que es menor de 1; es decir, todos los datos europeos son mayores que los españoles, pero próximos a 1 hay 5 datos, correspondientes a los parámetros pH , CE , Cl^- , Na^+ y K^+ y solo un dato es muy grande, correspondiente al NO_2^- .

Como resumen de este estudio comparativo podemos concluir que en la relación con Alemania, los datos de los valores mínimo son similares a los españoles en la mitad de los parámetros, los valores máximo son casi todos similares, las mediana son casi todas mayores y la relación máximo/mínimo son similares en la mitad de los parámetros. En la relación con Italia, hay bastante similitud para los valores mínimo mientras que los valores máximo y medianas son casi todos mayores y la relación máximo/mínimo son todos mayores que los de España. Por último, en la relación con los datos europeos, destacar que los valores mínimo son casi todos similares, mientras que los máximo, mediana y relación máximo/mínimo en su mayoría mayores que los españoles.

Tabla III. 3 Estudio de resultados de AMNs de distintos países

PARÁMETRO mg/L	LD					MÍNIMO							MEDIANA						
	AL	AL/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES
pH						3,8	0,74	5,2	1	3,66	0,716	5,11	5,2	0,7	7,2	0,9	6,27	0,79	7,95
CE (µS/cm)						38,1	1,64	35	1,5	19	0,819	23,2	872	2,7	1209	3,7	585	1,8	325
RS						24,8	2,07	17	1,4			11,96	567	3,4	622	3,7	484	2,88	168
HCO ₃ ⁻	2	1,639	3	2,46	1,22	3,8	0,92	4	1	3	0,728	4,12	333	1,9	362	2,1	274	1,58	173
SO ₄ ⁼	0,01	4,348	0,5	217	0,002	0,03	0,04	0,3	0,4	0,5	0,704	0,71	57,3	4,7	114	9,3	24,4	1,99	12,3
Cl ⁻	0,01	0,044	0,5	2,19	0,228	0,43	0,84	0,15	0,3	0,5	0,98	0,51	29,2	3,4	97	11,4	13,5	1,58	8,54
F ⁻	0,003	1,2	0,1	40	0,003	0,01	2,8	traza		0,1	40	0,003	0,24	2,3	0,57	5,5	0,2	1,93	0,1
NO ₃ ⁻	0,01	0,214	0,5	10,7	0,047	0,01	0,01	traza		0,5	0,333	1,5	0,74	0,1	5,51	1,0	1,5	0,27	5,52
NO ₂ ⁻	0,005	2,083	0,01	4,17	0,002	0,05	20,8	traza		0,01	4,167	0,002	0,01	0,5	0,04	4,0	0,01	1	0,01
Ca ⁺²	0,01	0,714	0,5	35,7	0,014	1,4	3,11	0,8	1,8	0,5	1,111	0,45	90,8	2,5	97,5	2,6	67,2	1,82	37
Mg ⁺²	0,01	10	0,5	500	0,001	0,56	1,51	traza		0,5	1,351	0,37	21,9	2,3	26	2,8	16,4	1,74	9,4
Na ⁺	0,1	50	0,5	250	0,002	0,5	0,81	traza		0,5	0,806	0,62	20,4	2,8	76,5	10,5	14,5	1,98	7,32
K ⁺	0,1	8,333	0,5	41,7	0,012	0,1	0,4	0,09	0,4	0,5	2	0,25	5,3	3,9	10,4	7,6	2,1	1,53	1,37
PO ₄ ³⁻	0,02	2,381			0,008	0,02	2,38	traza				0,008	0,16	1,1	0,08	0,5			0,15
SiO ₂	0,11	12,79			0,009	2	1,98	traza				1,01	14,3	1,6	18,9	2,1			8,86
Br ⁻	0,003	0,789			0,004	0	0,04	traza				0,081	0,05	0,3	0,49	3,0			0,16

Tabla III.3 (continuación)

PARÁMETRO mg/L	MÁXIMO							RELACIÓN MÁXIMO/MÍNIMO						
	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES
pH	8,1	0,97	9,4	1,12	9,28	1,106	8,39	2	1	2	1	3	1,5	2
CE (µS/cm)	6340	1,53	24200	5,845	6540	1,58	4140	166	0,933	691	3,882	344	1,933	178
RS	4120	1,92	15627	7,285	6642	3,096	2145	166	0,927	919	5,134	604	3,374	179

PARÁMETRO mg/L	MÁXIMO							RELACIÓN MÁXIMO/MÍNIMO						
	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES
HCO ₃ ⁻	3470	1,57	3245	1,466	4300	1,942	2214	913	1,7	811	1,51	1433	2,669	537
SO ₄ ⁼	2210	4,11	1918	3,57	1820	3,388	537,2	73667	97,31	6393	8,445	3640	4,808	757
Cl ⁻	1470	2,47	8056	13,56	988	1,663	594	3419	2,935	53705	46,1	1976	1,696	1165
F ⁻	3,48	0,45	8,4	1,091	8,8	1,143	7,7	497	0,161			88	0,029	3080
NO ₃ ⁻	53,8	1,03	47,49	0,905	52	0,991	52,47	5380	153,7			104	2,971	35
NO ₂ ⁻	0,456	7,52	3	49,5	2,04	33,66	0,061	9	0,36			204	8,16	25
Ca ⁺²	616	2,84	864	3,987	715	3,3	216,7	440	0,913	1080	2,241	1430	2,967	482
Mg ⁺²	242	2,35	328,4	3,189	350	3,398	103	434	1,561			700	2,518	278
Na ⁺	1260	1,13	5051	4,53	1660	1,489	1115	2520	1,402			3320	1,846	1798
K ⁺	92,5	1,53	300	4,955	225	3,716	60,55	925	3,822	3333	13,77	450	1,86	242
PO ₄ ³⁻	1,75	1,01	0,95	0,546			1,74	87,5	0,417					210
SiO ₂	86,46	1,00	122	1,412			86,41	43	0,5					86
Br ⁻	3,15	0,81	5,2	1,344			3,869	1050	21,88					48

III.2.1.2. Estudio espacial

Como se indico anteriormente, en el Anexo 3 (tablas A3.1 a A3.12) vienen indicados los parámetros estadísticos de las muestras de cada comunidad autónoma, obtenidos a partir de los datos recogidos en el Anexo 2. Para la realización del estudio espacial y comparativo entre comunidades autónomas, se incluyen en este apartado las tablas resumen y gráficas confeccionadas a partir de los datos anteriores.

En las tablas III.4 y III.5 se han resumido los valores de la mediana y del recorrido o rango (valor máximo - valor mínimo) para las distintas comunidades autónomas de los parámetros generales y componentes mayoritarios.

Tabla III.4 Comparación de las medianas de parámetros generales y componentes mayoritarios de las Comunidades Autónomas

COMUNIDAD /MEDIANAS PARÁMETROS	pH	CE μS/cm	E _{REDOX} mV	rH	DUREZA mg/L CaCO ₃	R.S mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ⁼ mg/L	Cl ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
NACIONAL	7,95	324,50	181	28,09	142,60	168,13	173,24	12,26	8,54	0,0024	5,52	0,104
ANDALUCÍA	8,04	392,00	175	28,30	176,50	203,11	206,18	27,49	5,77	0,0024	9,22	0,056

COMUNIDAD /MEDIANAS PARÁMETROS	pH	CE μS/cm	E _{REDOX} mV	rH	DUREZA mg/L CaCO ₃	R.S mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ⁼ mg/L	Cl ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
ARAGÓN	7,98	501,00	173	28,24	246,61	259,58	298,90	21,25	30,38	0,0024	15,26	0,174
ASTURIAS- CANTABRIA	8,04	321,00	169	27,77	196,31	166,32	239,43	16,68	8,03	0,0024	3,20	0,074
CASTILLA LA MANCHA	8,02	383,50	186	28,44	207,74	198,57	269,93	17,93	9,36	0,0024	3,89	0,101
CASTILLA Y LEÓN	7,77	190,50	175	27,40	102,52	98,70	124,00	4,50	3,40	0,0024	3,82	0,051
CATALUÑA	7,99	249,00	182	28,15	108,25	129,01	149,45	13,79	6,94	0,0024	5,09	0,354
EXTREMADURA	6,27	61,50	185	25,09	14,44	31,77	12,96	4,80	8,01	0,0024	6,70	0,071
GALICIA	7,46	268,00	189	26,64	49,00	138,86	154,33	6,65	10,82	0,0024	3,01	0,319
CANARIAS	7,74	238,50	188	27,82	77,35	123,57	97,37	7,30	16,14	0,0024	17,38	0,151
LA RIOJA	7,97	765,00	175	27,97	412,15	395,42	221,43	272,26	9,95	0,0024	2,86	0,684
PAIS VASCO	8,10	479,00	174	28,21	220,86	248,19	155,55	88,64	9,63	0,0024	5,51	0,065
VALENCIA- MURCIA	7,85	431,50	179	28,19	237,52	223,27	262,30	18,56	11,25	0,0024	11,39	0,101

Tabla III.4 (continuación)

COMUNIDAD /MEDIANAS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
NACIONAL	0,0084	4,20	0,164	0,0105	0,0099	37,02	9,40	7,32	1,37	8,89	0,0173
ANDALUCÍA	0,0084	15,63	0,150	0,0105	0,0099	40,67	17,31	2,68	0,86	4,38	0,0102
ARAGÓN	0,0084	17,99	0,191	0,0105	0,0099	71,20	21,11	11,10	1,47	6,81	0,0180
ASTURIAS- CANTABRIA	0,0084	18,45	0,220	0,0105	0,0099	50,70	16,02	4,02	1,06	6,17	0,0283
CASTILLA LA MANCHA	0,0084	4,20	0,176	0,0105	0,0099	50,02	21,05	11,36	1,39	7,76	0,0323
CASTILLA LEÓN	0,0084	4,20	0,148	0,0105	0,0099	31,67	2,48	1,93	0,90	8,70	0,0120
CATALUÑA	0,0084	4,20	0,169	0,0105	0,0099	32,70	6,71	7,58	1,55	13,32	0,0229
EXTREMADURA	0,0084	8,78	0,126	0,0105	0,0099	2,38	2,20	3,13	0,96	9,64	0,0130
GALICIA	0,0084	4,20	0,140	0,0105	0,0099	11,33	2,04	22,40	2,07	14,60	0,1900

COMUNIDAD /MEDIANAS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
CANARIAS	0,1572	16,65	0,192	0,0105	0,0099	13,40	10,66	15,89	5,87	41,46	0,0089
LA RIOJA	0,0084	80,01	0,156	0,0105	0,0099	114,70	30,48	13,46	1,47	6,62	0,0190
PAIS VASCO	0,0084	33,00	0,168	0,0105	0,0099	76,48	7,21	7,68	1,34	6,23	0,0148
VALENCIA-MURCIA	0,0084	34,03	0,187	0,0105	0,0099	59,10	23,33	6,93	1,28	5,97	0,0135

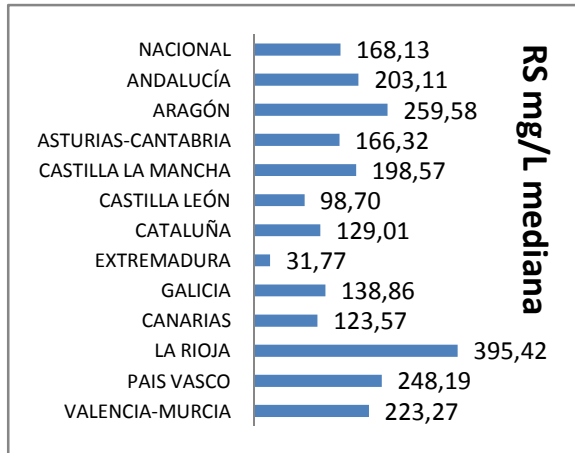
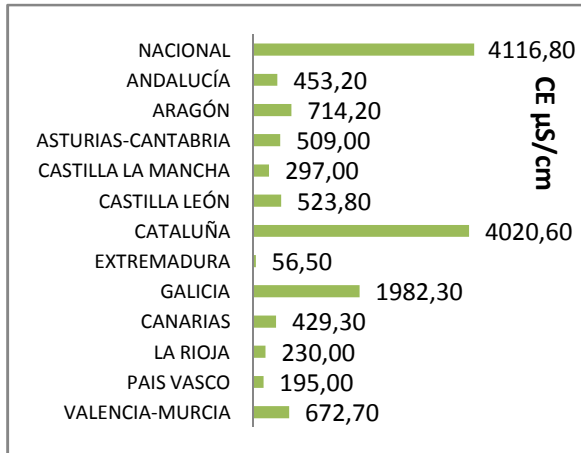
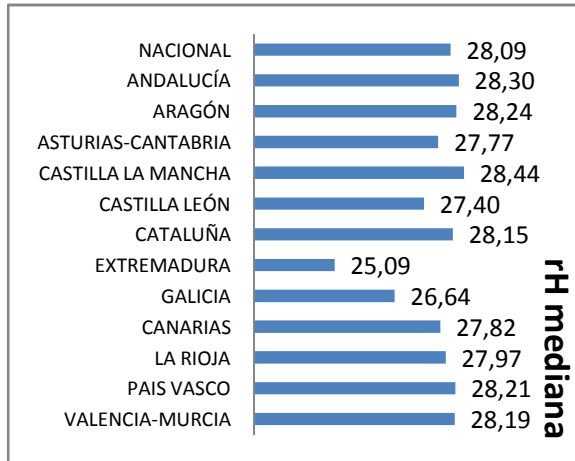
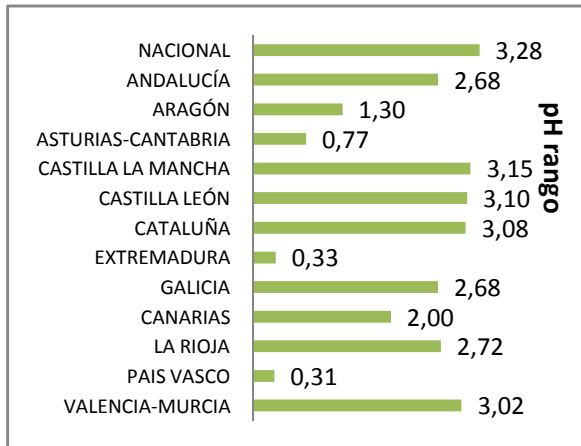
Tabla III.5 Comparación de los rangos de los parámetros generales y componentes mayoritarios

COMUNIDAD/ RANGO	pH	CE μS/cm	Eredox mV	rH	DUREZA mg/L CaCO ₃	R.S mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ⁼ mg/L	Cl ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
NACIONAL	3,28	4116,80	76	7,18	961,64	2133,1	2209,88	536,49	593,49	0,0582	50,97	7,698
ANDALUCÍA	2,68	453,20	60	5,28	300,12	234,83	351,55	52,98	48,58	0,0235	50,04	0,214
ARAGÓN	1,30	714,20	0,036	3,01	345,00	370,07	271,91	137,92	52,09	0,0089	22,93	0,166
ASTURIAS- CANTABRIA	0,77	509,00	33	0,71	71,20	263,74	86,62	23,25	119,61	0,0302	2,02	0,195
CASTILLA LA MANCHA	3,15	297,00	0,040	6,02	255,27	153,89	284,14	21,55	40,16	0,0447	21,03	0,346
CASTILLA LEÓN	3,10	523,80	76	6,32	216,02	271,42	259,86	15,24	130,57	0,0150	15,71	2,576
CATALUÑA	3,08	4020,60	54	7,18	947,35	2083,2	2179,84	529,99	592,34	0,0582	38,04	7,698
EXTREMADURA	0,33	56,50	24	1,49	8,67	29,19	9,15	4,40	11,05	0,0000	8,76	0,051
GALICIA	2,68	1982,30	62	5,75	115,57	1027,1	2124,78	38,49	17,64	0,0000	14,64	0,786
CANARIAS	2,00	429,30	35	3,43	224,64	222,18	328,68	7,74	9,70	0,0000	5,91	0,075
LA RIOJA	2,72	230,00	24	4,79	163,96	119,17	39,65	213,01	5,95	0,00	9,26	0,48
PAIS VASCO	0,31	195,00	33	0,68	192,10	101,04	77,47	220,57	49,47	0,0000	3,26	0,112
VALENCIA- MURCIA	3,02	672,70	37	5,21	210,29	348,55	187,27	111,60	117,73	0,0000	23,62	0,198

Tabla III.5 (continuación)

COMUNIDAD/ RANGO PARÁMETROS	PO ₄ ³⁻ mg/L	BO ₃ ³⁻ mg/L	Br- mg/L	HCOO ⁻ mg/L	C ₂ O ₄ ⁼ mg/L	Ca ⁺² mg/L	Mg ⁺² mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	Li ⁺ mg/L
NACIONAL	1,7304	389,35	3,788	3,1181	0,2123	216,25	102,62	1114,38	60,30	85,40	5,6098
ANDALUCÍA	0,0000	41,19	0,174	0,0000	0,0314	79,08	43,48	58,53	4,42	22,04	1,3347
ARAGÓN	0,0000	100,32	0,277	0,0000	0,0397	81,94	38,38	20,96	2,69	9,37	0,0568
ASTURIAS- CANTABRIA	0,0423	61,27	0,064	0,0000	0,0262	23,97	21,19	48,70	2,35	9,57	0,0356
CASTILLA LA MANCHA	0,0000	66,25	0,229	3,1181	0,0226	66,68	27,05	26,22	3,19	49,65	0,1289
CASTILLA LEÓN	0,0000	62,50	0,167	0,0000	0,0740	81,52	16,70	77,80	3,37	24,88	0,2043
CATALUÑA	0,0000	120,48	3,760	1,8479	0,1062	210,41	102,39	1113,83	60,01	72,52	3,3480
EXTREMADURA	0,5685	11,46	0,068	0,0000	0,0148	0,71	2,40	6,94	0,58	0,12	0,0017
GALICIA	1,0297	20,11	1,135	0,0000	0,2123	34,31	12,10	334,83	45,81	49,95	5,6021
CANARIAS	1,7304	96,41	0,108	0,0000	0,0000	45,03	27,23	11,20	6,33	53,05	0,0168
LA RIOJA	0,0000	111,25	0,16	0,0000	0,0000	34,72	18,75	0,90	0,38	1,62	0,01
PAIS VASCO	0,0000	103,72	0,102	0,0000	0,0000	61,28	9,45	21,85	0,82	3,43	0,0778
VALENCIA- MURCIA	0,0000	386,92	0,245	0,0000	0,0020	65,34	40,05	48,77	3,46	8,41	0,0310

Para una mejor discusión de los resultados, en la Figura III.1 se han representado los valores de las medianas y el rango para los parámetros generales, donde las barras azules representan medianas y las verdes rangos, lo cual se repite en las figuras correspondientes III.2 y III.3 sobre aniones mayoritarios y sobre cationes mayoritarios



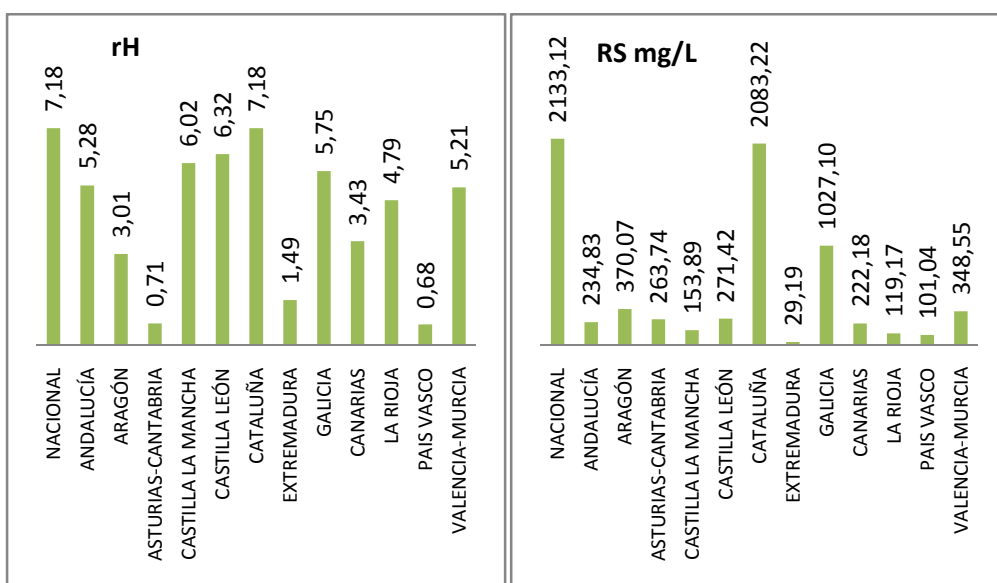


Figura III.1. Valores mediana y de rango a nivel nacional y de cada comunidad para los parámetros generales

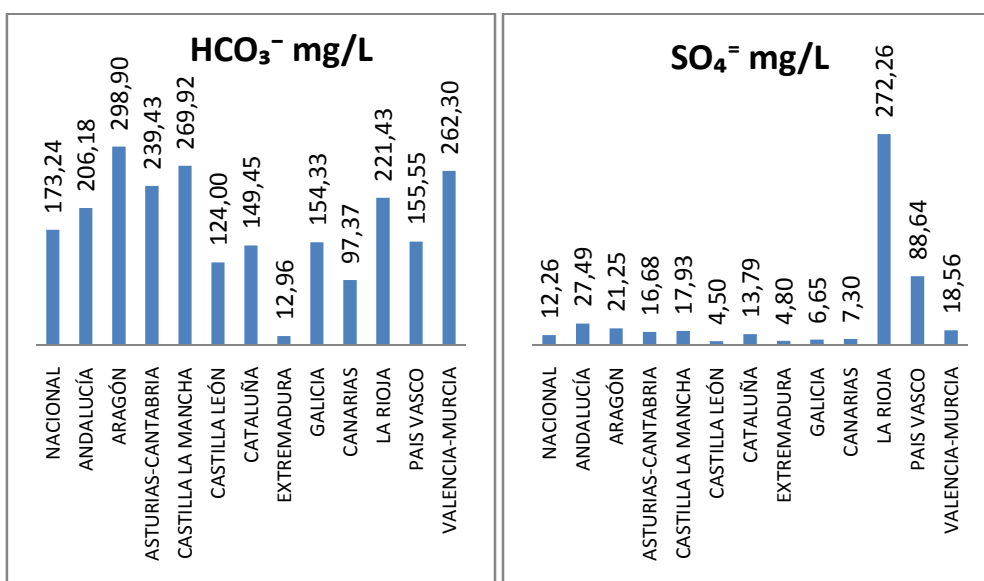
De la consideración de dichas graficas puede deducirse lo siguiente:

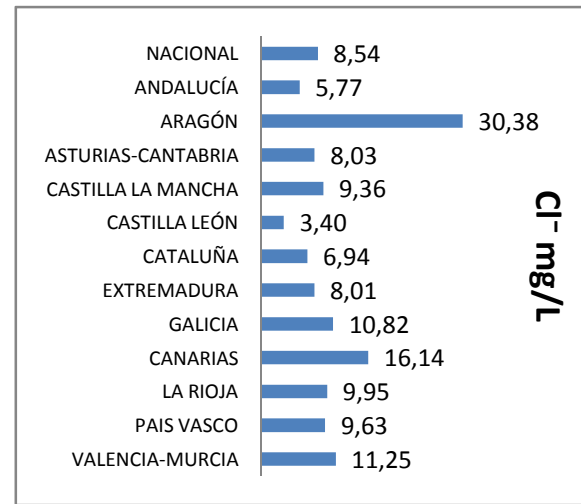
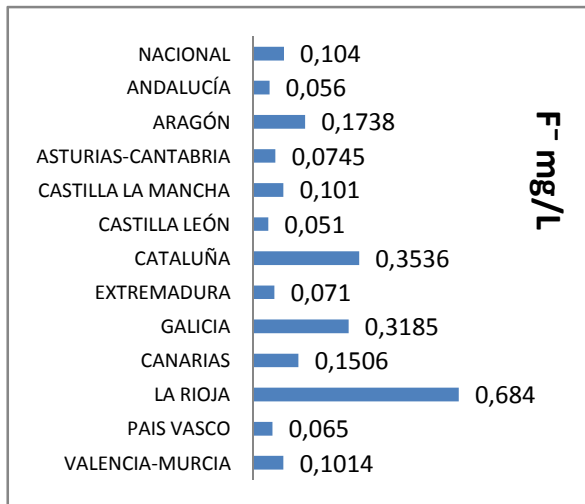
- Los valores mediana de pH varían alrededor de 8, presentando similitud entre comunidades y nacional. Solo destacar que el dato 6,27 de Extremadura es característico frente al resto de España, variando sus datos de 6,04 a 6,37, acorde con aguas de carácter ácido, sin ser aguas con gas. Por encima están Andalucía, Asturias-Cantabria, Castilla La Mancha y País Vasco acorde con aguas básicas. El resto presentan un pH entre 7,46 y 7,99, de neutras a básicas, similares a la mediana nacional. Respecto al rango, el mayor valor se obtiene a nivel nacional, con 3,28. Le siguen en valores altos Andalucía, Castilla La Mancha, Castilla León, Cataluña, Galicia, La Rioja y Valencia-Murcia, y un valor muy bajo para País Vasco, Extremadura y Asturias-Cantabria.
- Para la CE los valores mediana están entre 190,50 y 560 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con datos heterogéneos, destacando nuevamente el dato bajo de Extremadura (61,50), indicativo de muy baja salinidad (sus datos están entre 48,90 y 105,40 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Destacan con valores altos La Rioja y Aragón de mineralización media y el resto tienen medianas de mineralización débil. Respecto a los valores del rango los mayores valores con diferencia están

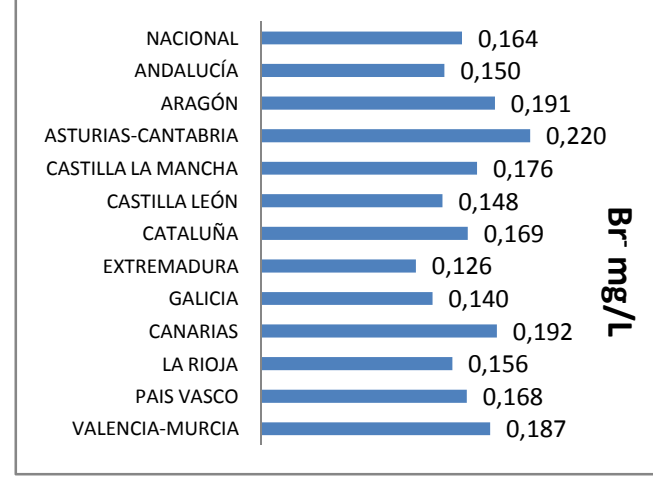
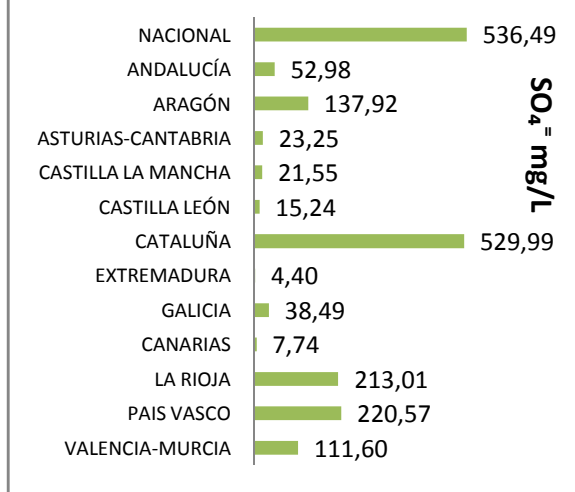
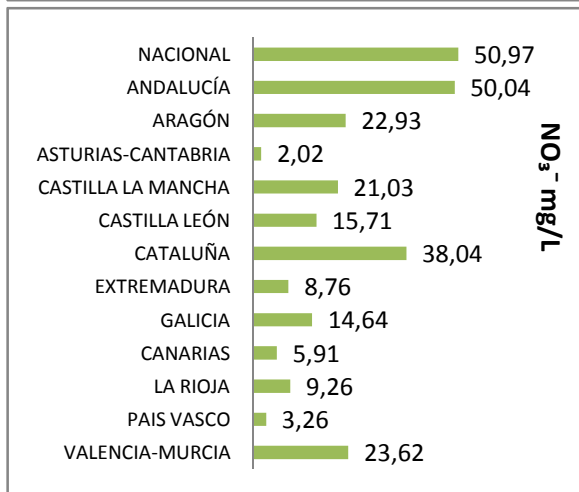
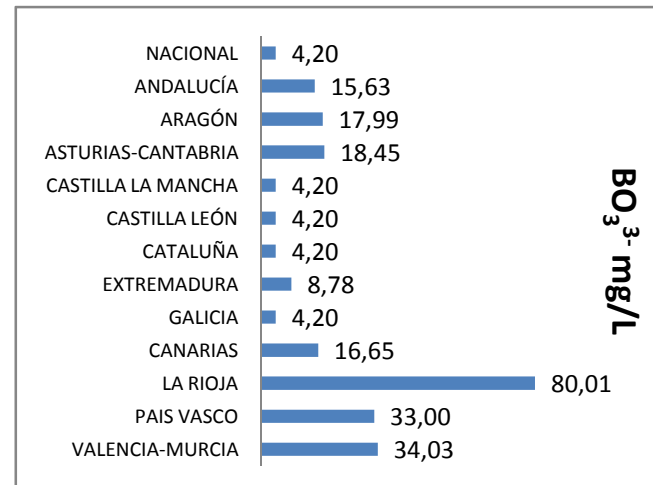
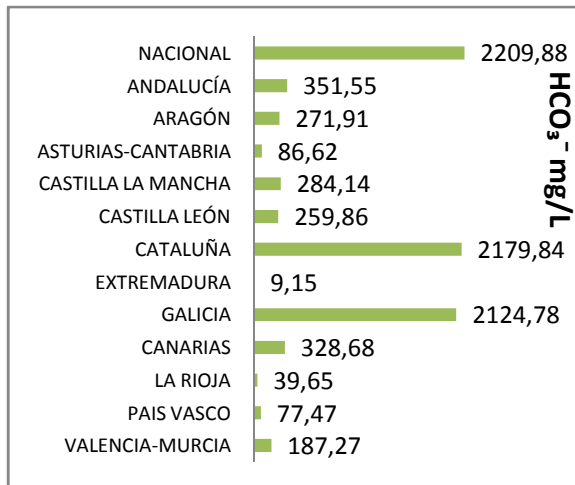
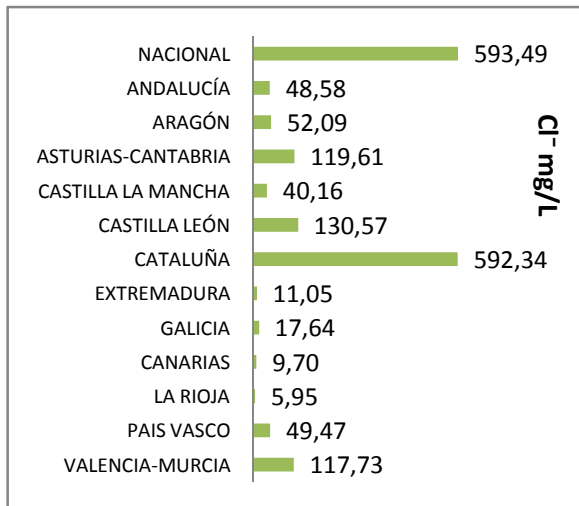
para Cataluña y Galicia. El resto son valores homogéneos relativamente pequeños, entre 297 y 714,20, pero un valor muy bajo de Extremadura.

- Para el rH, los valores mediana se encuentran por encima de 27,7 indicando aguas oxidantes, lo que es normal en aguas minerales. Destaca el mayor valor de Castilla La Mancha y el más pequeño de Extremadura, cuyos datos están entre 23,80 y 25,29, valores demasiado bajos que indican aguas relativamente reductoras por estar por debajo de la neutralidad (27,7). Presenta tres valores pequeños de rango para País Vasco, Asturias-Cantabria y Extremadura mientras que el resto son valores más elevados, entre 3,01 y 7,18.
- En cuanto al RS los valores mediana están entre 98,70 y 290,15 mg/l, indicando, en general, mineralización débil, pero de nuevo destaca el valor bajo de Extremadura, indicativo de mineralización muy débil y cuyos datos están entre 25,26 y 54,45 mg/L. Destacan con valores más altos La Rioja, seguido de Aragón y Valencia-Murcia. El resto tienen valores entre 98,70 y 203,11 mg/L, similares a los de la mediana nacional. Y el RS tiene dos valores grandes de rango para Cataluña y Galicia y el resto valores homogéneos entre 153,89 y 438,82 retirando el valor extremadamente bajo de Extremadura (29,19).

En la figura III.2 se han representado los valores mediana y del rango correspondientes a los aniones mayoritarios, pudiendose deducir lo siguiente:







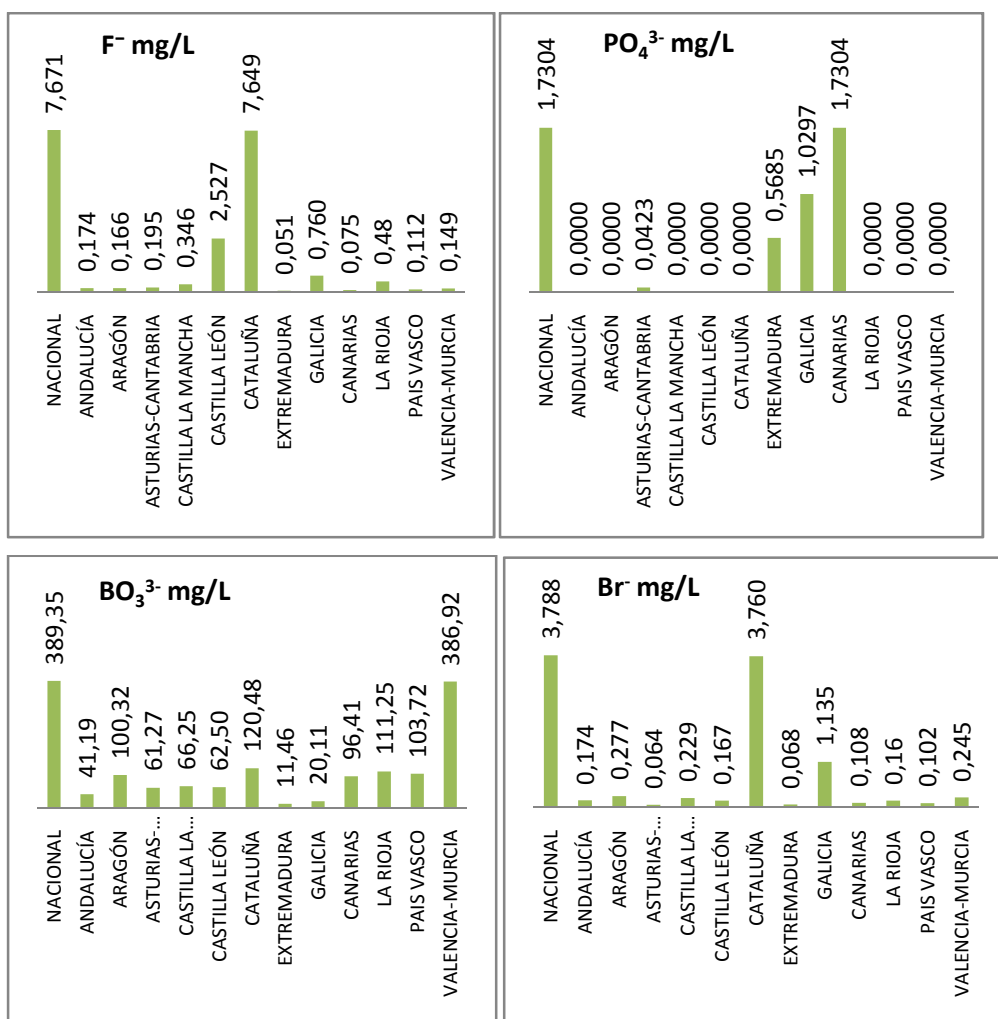


Figura III.2. Valores mediana y de rango a nivel nacional y de cada comunidad para los aniones mayoritarios

- Los NO_2^- , $HCOO^-$ y $C_2O_4^{2-}$ presentan todos los valores mediana por debajo del LDM y el PO_4^{3-} solo está presente en las Islas Canarias con un valor por encima del LDM, 0,1572 mg/L, y los datos se mueven en el intervalo (0,0084 – 1,7388) mg/L, por lo que no se presentan las gráficas correspondientes. Los valores del rango para $HCOO^-$ son cero en la mayoría de las comunidades, destacando a nivel nacional un valor mayor de 3 mg/L, igual que Castilla La Mancha, y Cataluña que queda con un valor de 1,85 mg/L. Los mayores valores del rango corresponde a las comunidades de Cataluña, Castilla La Mancha y nivel nacional mientras que el resto de comunidades presentan el valor cero. Y los nitritos tienen 6 comunidades el valor 0 y seis comunidades valores diferentes de 0, destacando con mayores valores Cataluña, Castilla y León, Asturias-

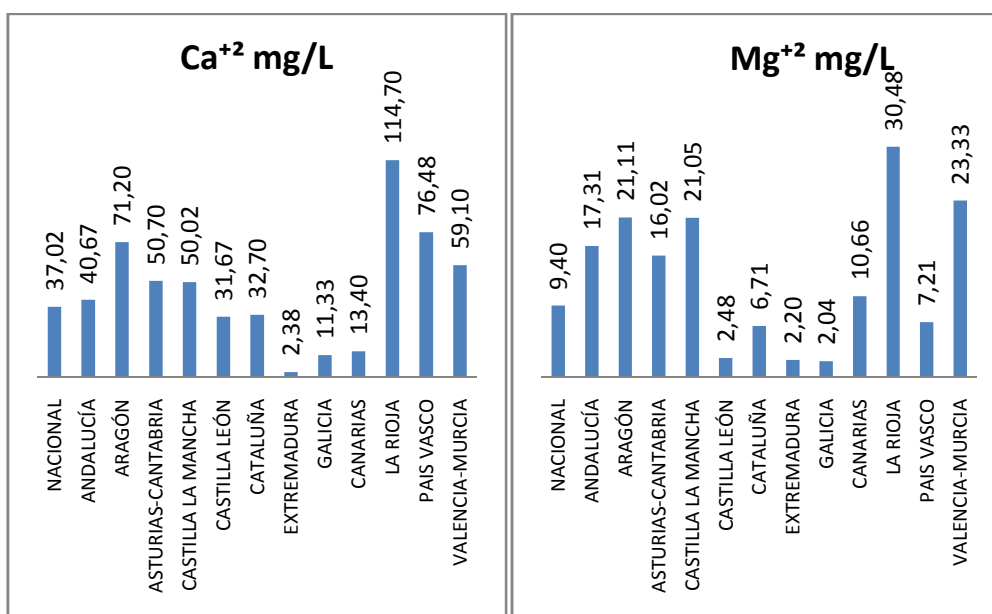
Cantabria y Valencia-Murcia y a nivel nacional un valor similar al de Cataluña. Para los oxalatos, cuatro comunidades presentan el valor 0 y los mayores valores están a nivel nacional y Galicia, estando el resto entre 0,0148 y 0,1062 mg/L.

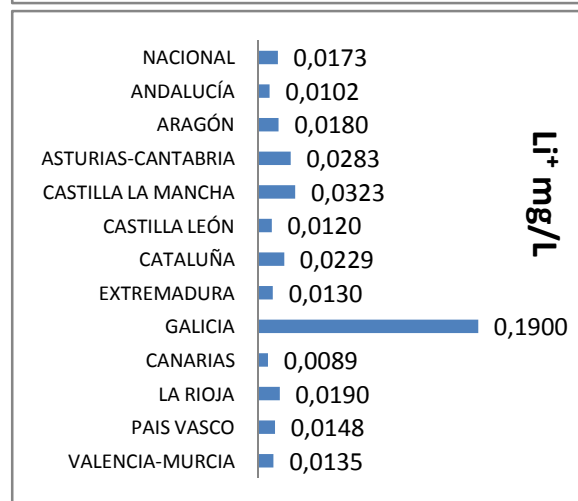
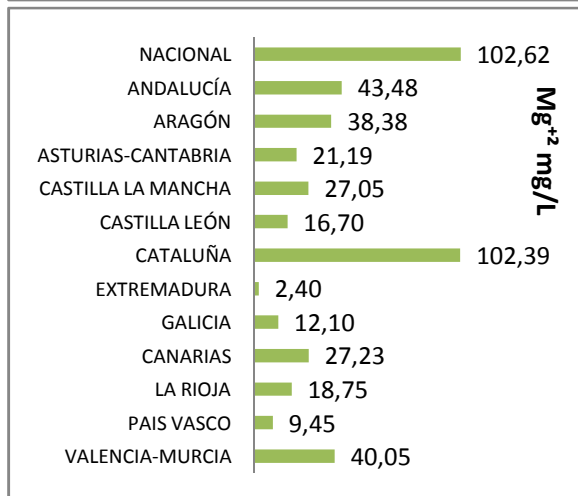
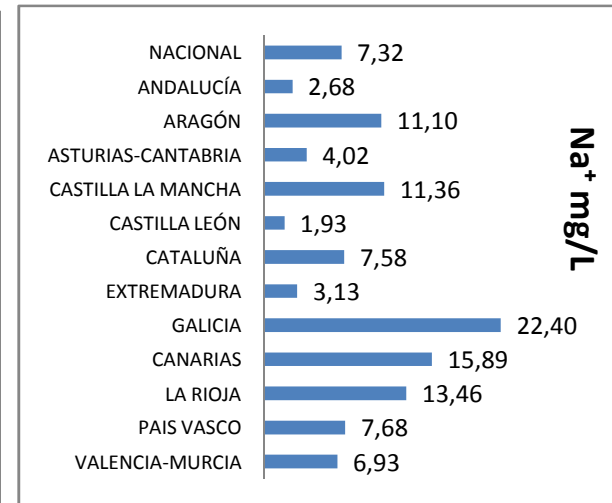
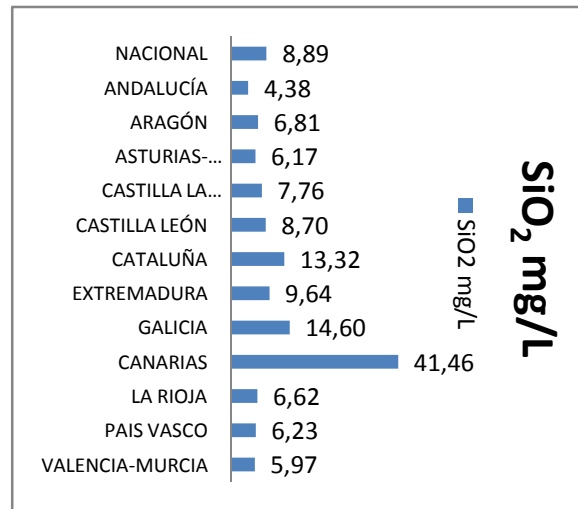
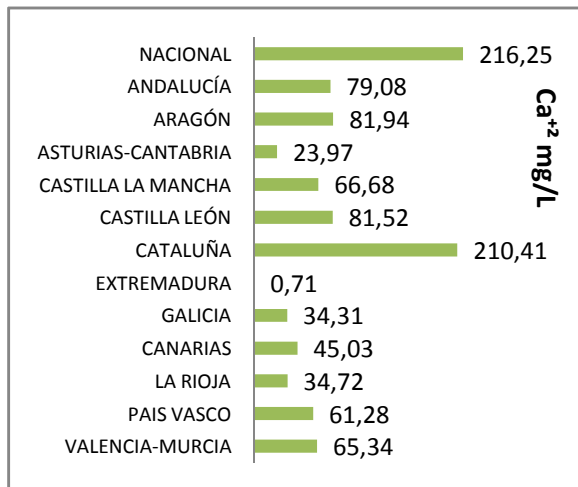
- Igualmente, para los bicarbonatos, los valores mediana son también muy heterogéneos, variando entre el valor muy bajo de Extremadura (12,96 mg/L) y el valor de Aragón (298,90 mg/L). Los datos analíticos de Extremadura se mueven en el intervalo (11,13 – 20,28) mg/L, valores muy bajos todos ellos. Para el rango, destacan los mayores valores para el nivel nacional, Cataluña y Galicia, siendo el resto valores más homogéneos entre 39,65 y 351,55 mg/L.
- Las mediana de sulfatos también presentan el valor muy bajo de Extremadura (4,80 mg/L) y un valor muy alto respecto a los demás para La Rioja (272,26 mg/L) cuyos datos analíticos se encuentran en el intervalo (84,64 – 297,66) mg/L. El resto de valores mediana están en el intervalo (4,50 – 27,49) mg/L, no tan heterogéneos como los anteriores. En cuanto al rango, los mayores valores se presentan a nivel nacional y Cataluña, seguidos de La Rioja, País Vasco y Aragón con valores casi la mitad.
- Los cloruros tienen valores mediana entre el valor más bajo de Castilla y León (3,50 mg/L), cuyos datos analíticos se mueven en el intervalo (1,07 – 14,67) mg/L (retirando dos valores extremos grandes) y el valor más alto de Aragón (30,38 mg/L). Pero retirando el valor de Canarias, el resto presenta valores homogéneos. Los mayores valores del rango se presentan a nivel nacional y Cataluña y el resto en valores homogéneos entre 5,95 mg/L de La Rioja y 130,57 mg/L de Castilla y León.
- Los valores mediana de los nitratos se mueven entre el valor muy bajo de La Rioja (2,86 mg/L) y el valor alto de Canarias (17,36 mg/L) y Aragón (15,26 mg/L), pero todos ellos por debajo del VP 50 mg/L o incluso por debajo del valor declarado como conveniente para lactantes o niños pequeños (25 mg/L). Los valores del rango son muy heterogéneos y se mueven entre el valor pequeño de Asturias-Cantabria (2,02 mg/L) y los valores altos del nivel nacional (50,97 mg/L) y Andalucía (50,04 mg/L).

- Los fosfatos solo presentan un valor mediana por encima del LDM (0,1572 mg/L), de Canarias, cuyos datos analíticos se mueven entre 0,0084 mg/L (LDM) y 1,7388 mg/L, con dos valores por encima del LDM de las muestras 74 y 80. Los mayores valores del rango se presentan a nivel nacional y de Canarias (1,5906 mg/L) seguidos de Galicia y Extremadura y el resto son valores 0.
 - Los fluoruros presentan un valor mediana muy bajo de Castilla y León (0,051 mg/L) y un valor alto de Cataluña (0,3536 mg/L). Como podemos observar todos los valores están por debajo de 1,5 mg/L. Los mayores rangos corresponden a Cataluña (7,649 mg/L) y nivel nacional (7,671 mg/L) y el resto valores más o menos homogéneos entre 0,112 mg/L de País Vasco y 0,760 mg/L de Galicia.
 - Los boratos presentan valores mediana muy dispersos, entre 4,20 (LDM) y 80,01 mg/L de La Rioja. Hay 5 valores medianas que están por debajo del LDM y el resto se mueve entre 8,64 mg/L de Extremadura y 34,63 mg/L de Valencia-Murcia. Los mayores rangos son para Valencia-Murcia (386,92 mg/L) y a nivel nacional (389,35 mg/L) y los valores más pequeños corresponden a Extremadura (11,46 mg/L) y Galicia (20,11 ,mg/L); el resto son valores homogéneos entre 41,19 mg/L y 130,72 mg/L.
 - Los Bromuros presentan datos medianas más homogéneos, variando entre el valor bajo de Extremadura (0,126 mg/L) y el valor de Asturias-Cantabria (0,220 mg/L). Los rangos mayores corresponden al nivel nacional (3,788 mg/L) y Cataluña (3,760 mg/L) seguido de Galicia (1,135 mg/L); el resto son valores homogéneos entre 0,064 mg/L de Asturias-Cantabria y 0,277 mg/L de Aragón.
- En la Figura III.3. se han representado los valores mediana y rango correspondientes a los cationes mayoritarios, pudiendose deducir lo siguiente:
- El Ca presenta un valor mediana muy bajo para Extremadura (2,38 mg/L), cuyos datos analíticos se mueven en el intervalo (2,15 – 2,87) mg/L, y un valor elevado para La Rioja (114,70 mg/L), con datos analíticos entre (44,90 – 117,88) mg/L. El resto de valores medianas son más homogéneos (entre 11,33 y 71,20 mg/L). El rango presenta los valores mayores para nivel nacional (216,25 mg/L) y Cataluña (210,41 mg/L) y un valor muy bajo para

Extremadura (0,71 mg/L) mientras que el resto son valores más homogéneos entre 23,97 mg/L de Asturias-Cantabria y 81,52 mg/L de Castilla y León.

- El Mg tiene valores mediana muy bajos para Castilla y León, Cataluña, Extremadura y Galicia y valores relativamente elevados para Aragón, Castilla la Mancha La Rioja y Valencia-Murcia. El resto son valores más homogéneos. Y los rangos mayores son de Cataluña y nacional y el más pequeño de Extremadura y el resto valores más homogéneos entre 9,45 mg/L de País Vasco y 43,48 mg/L de Andalucía.
- El Na presenta valores mediana relativamente bajos para Andalucía, Asturias-Cantabria, Castilla y León y Extremadura y un valor relativamente alto de Galicia, siendo el resto de los valores más homogéneos y rondando al valor nacional. Los rangos mayores vuelven a corresponder a nacional y Cataluña seguido de Galicia y un valor muy pequeño de la Rioja, siendo el resto valores más homogéneos.
- Respecto al K, salvo un valor elevado para Canarias (5,87 mg/L), los demás valores son homogéneos en el intervalo (0,86 – 2,07) mg/L. Respecto al rango, los valores mayores corresponden a nacional, Cataluña y Galicia y los más pequeños a Extremadura, La Rioja y País Vasco.





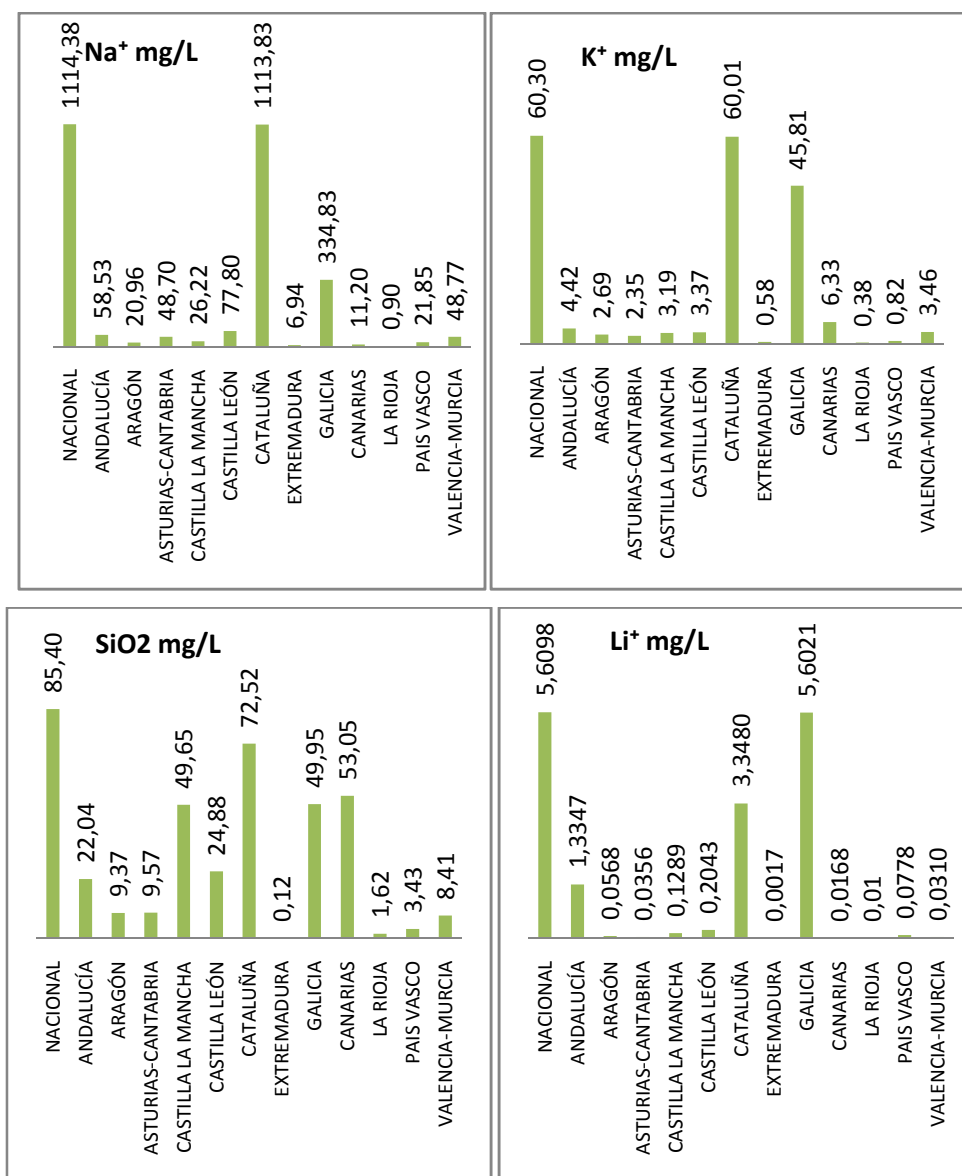


Figura III.3. Valores mediana y de rango a nivel nacional y de cada comunidad para los cationes mayoritarios

- La SiO₂ también presenta para Canarias un valor elevado (41,46 mg/L) con datos analíticos en el intervalo (33,38 – 86,43) mg/L, siendo el resto valores homogéneos entre 4,38 y 14,60 mg/L. Los valores mayores del rango son de nacional, Cataluña, Castilla La Mancha, Galicia y Canarias y los más pequeños de Extremadura y La Rioja.
- El Li presenta un valor mediana muy elevado respecto a los demás (0,190 mg/L) para Galicia y el resto se mueve entre 0,0089 y 0,0323 mg/L en valores muy homogéneos. Los mayores valores de rango son para nacional, Galicia, Cataluña y Andalucía y el resto son valores muy pequeños y

homogéneos entre 0,0017 mg/L de Extremadura y 0,2043 mg/L de Castilla y León.

- Los valores mediana para la dureza son muy heterogéneos, presentándose entre 14,44 mg/L y 421,15 mg/L, o sea, el valor muy bajo de Extremadura (agua blanda) y el valor alto de La Rioja (agua muy dura). Y los rangos, dos valores muy altos de nacional y Cataluña y un valor muy bajo de Extremadura; el resto valores más homogéneos entre 71,20 mg/L de Asturias-Cantabria y 345 mg/L de Aragón.

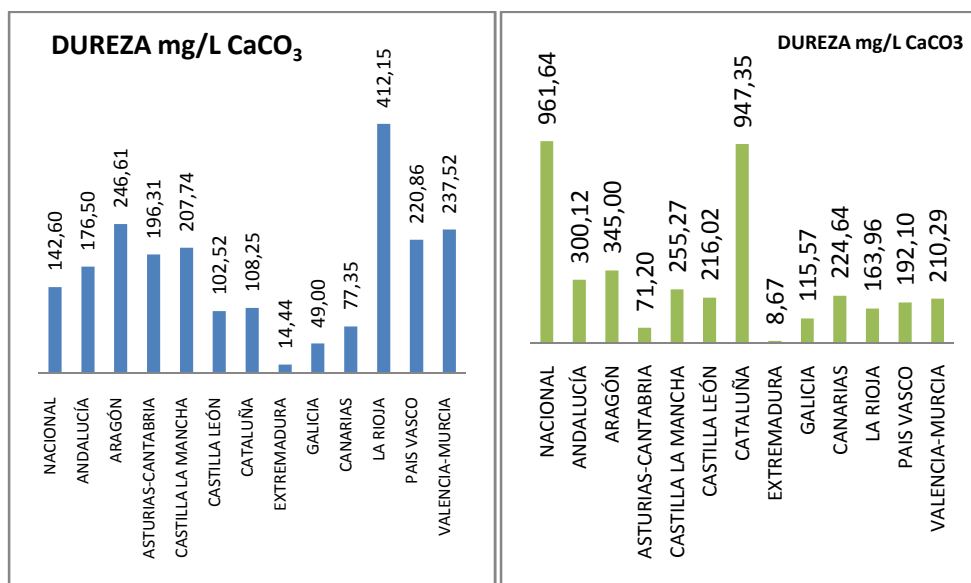


Figura III.4. Valores medianas y de rango a nivel nacional y de cada comunidad para la dureza

III.2.2. Estudio de correlaciones entre variables

Al igual que en el análisis estadístico del apartado anterior, se ha realizado un estudio global y un estudio espacial.

Se ha realizado un estudio de correlaciones al objeto de detectar la existencia de relaciones entre distintas variables. Se han estudiado las correlaciones entre las parejas de variables: $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$, Cl^-/Na^+ , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y Na^+/K^+ . Como los valores extremos de las concentraciones de las variables, grandes o pequeñas, distorsionan mucho las correlaciones, se han eliminado en principio, una serie de muestras con valores de concentraciones extremas, que afectan de forma importante a la correlación que deseamos obtener. Para cada pareja de concentraciones de los iones o

variables, hay que eliminar unos valores diferentes, aunque algunas veces coinciden, y el número de variables eliminadas también es diferente.

III.2.2.1. Estudio global

En la tabla III.6 se muestran los valores encontrados en cuanto a las parejas de variables, los coeficientes de determinación y correlación y las ecuaciones de las rectas de regresión obtenidas. Se indican asimismo el número de muestras utilizadas y el número de muestras eliminadas por tener valores extremos. Para cada pareja de variables se explica más adelante porque se eliminan dichas muestras.

Tabla III.6. Valores de las relaciones entre iones respecto a parejas de variables, coeficiente de determinación, de correlación y ecuación recta de regresión

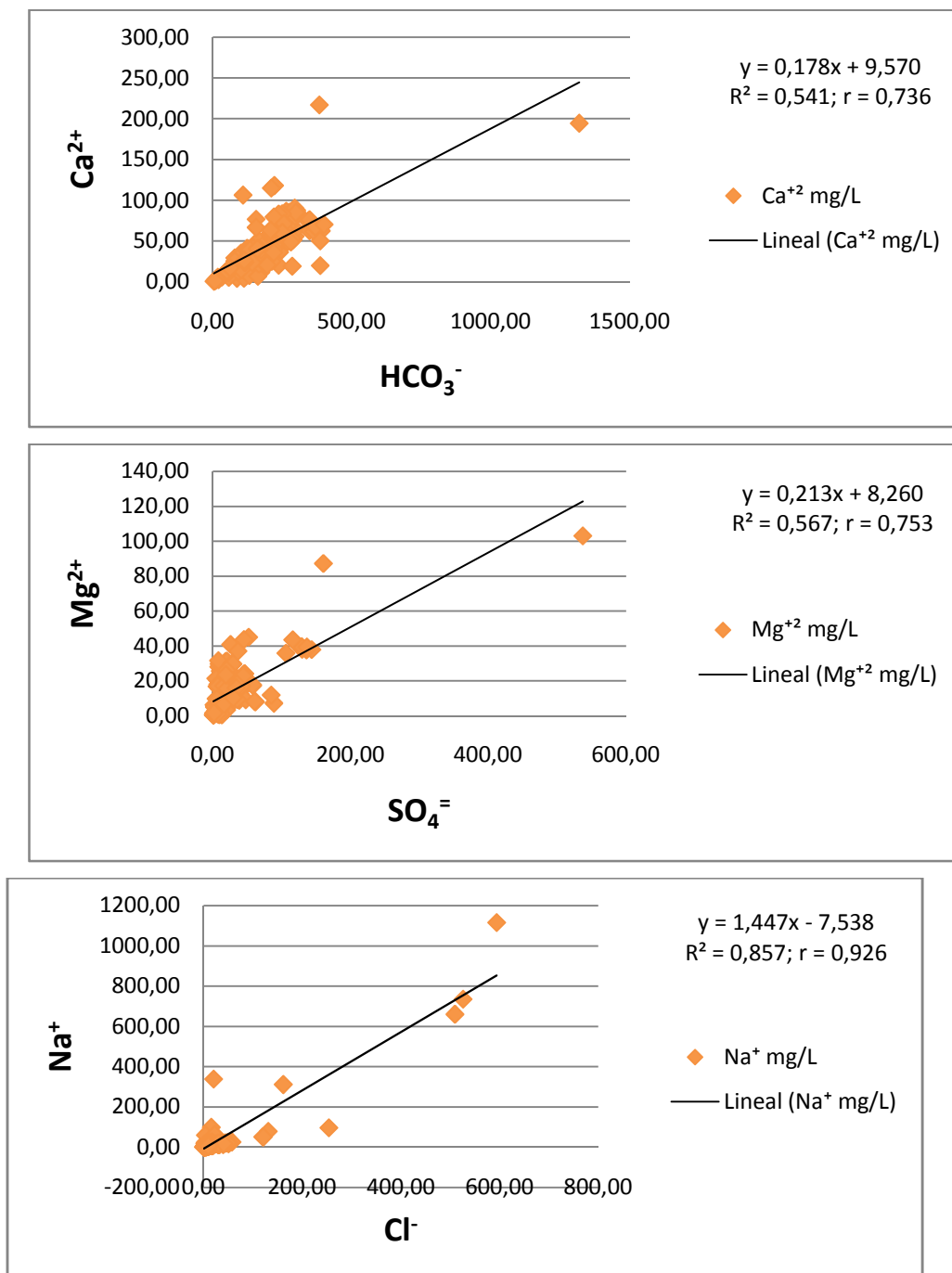
PAREJAS DE VARIABLES	Nº DE MUESTRAS	MUESTRAS ELIMINADAS	VALOR DE R^2	VALOR DE r	ECUACIÓN RECTA REGRESIÓN
$\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$	129	5	0,541	0,736	$y = 0,178x + 9,570$
$\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$	131	3	0,567	0,753	$y = 0,213x + 8,260$
$\text{Cl}^- / \text{Na}^+$	134	0	0,857	0,926	$y = 1,447x - 7,538$
$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	134	0	0,545	0,738	$y = 0,339x - 0,095$
Na^+ / K^+	134	0	0,707	0,841	$y = 0,067x + 1,530$

Se observa que la mejor correlación corresponde a la pareja de variables $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$, seguida de Na^+ / K^+ . Las parejas $\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$, $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ tienen valores similares, correspondiendo a valores aceptables. En definitiva, podemos concluir que los coeficientes de determinación (R^2) de las diferentes parejas de variables varían entre 0,541 y 0,857, correspondiendo a valores de coeficientes de correlación r entre 0,736 y 0,926.

Para la pareja de variables $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$, se eliminaron 5 datos correspondientes a las muestras con valores muy elevados de bicarbonatos (30, 87, 111, 128 y 130), es decir, en general, muestras de mención bicarbonatada con valores de HCO_3^- superiores a 600 mg/l.

Para la pareja $\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$, se eliminaron 3 datos correspondientes a las muestras de mención sulfatadas (79, 101 y 102).

Para las parejas $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ y Na^+ / K^+ no se eliminan ningún dato. En la Figura III.5 se han representado las graficas lineales para las distintas parejas:



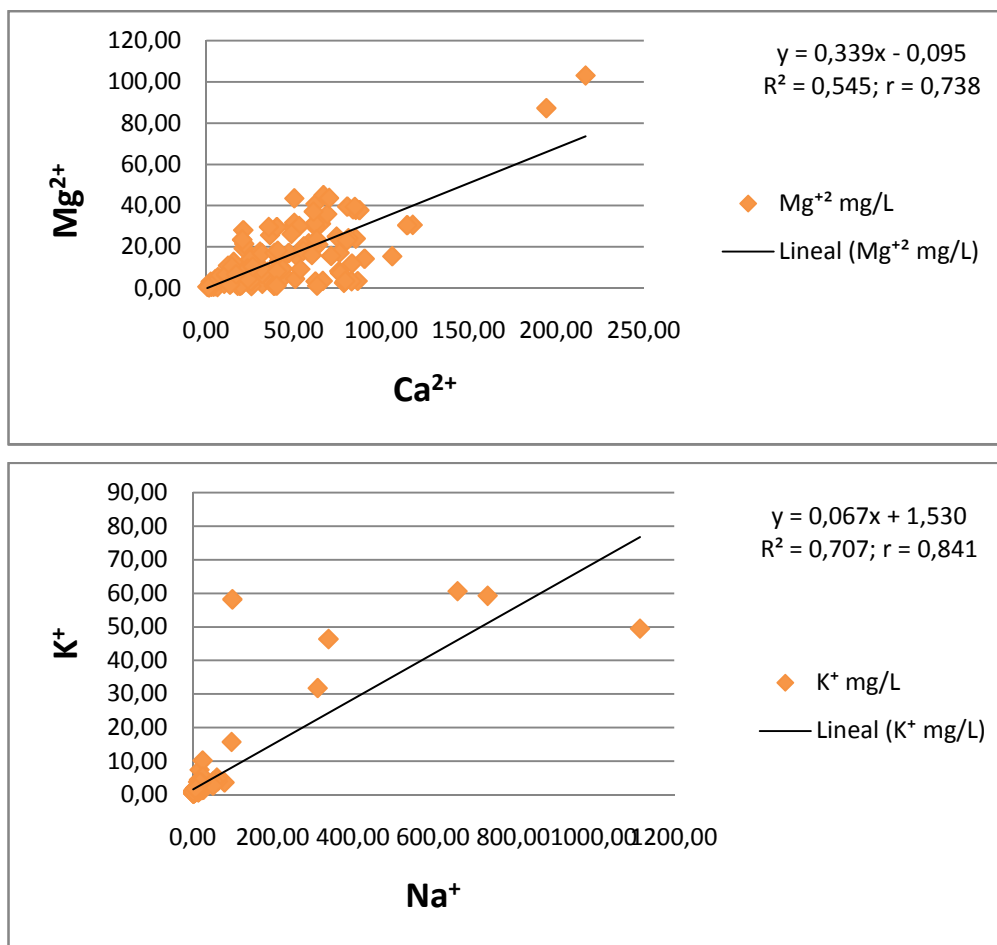


Figura III.5. Gráfica de las rectas de regresión de las distintas parejas de variables

Lo primero que se puede comprobar es que en todas las gráficas los valores de los puntos de las parejas de variables se acumulan alrededor de la línea de tendencia, de manera que podríamos indicar que no se establece ninguna otra relación de variables que pudiese ser diferente a la regresión lineal, como por ejemplo una gráfica parabólica, hiperbólica u otra forma de relación no lineal.

La gráfica $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ indica una correlación lineal importante, con un coeficiente de determinación R^2 de 0,541, que se expresa como 54,1% e indica que el 54% de la variabilidad en la concentración de Ca^{2+} (Y) se explica por la concentración de HCO_3^- (X), el restante 46% no lo explica. Tras realizar el cálculo del coeficiente de correlación de Pearson (r) debemos determinar si dicho coeficiente es estadísticamente diferente de cero. Para dicho cálculo se aplica el test basado en la distribución de la t de Student, calculando el error

estándar de $r = [(1 - 0,736^2) / (134 - 2)]^{1/2} = 0,059$, y si el valor del r calculado (0,736) supera al valor del error estándar multiplicado por la t de Student con $n-2$ grados de libertad, diremos que el coeficiente de correlación es significativo. En nuestro caso nos basamos en un límite de 100 grados de libertad (para 134 muestras los valores de la t son más bajos, ver tabla III.5), el valor de la tabla de la t de Student para una seguridad del 95% es 1,66 y para una seguridad del 99% es de 2,365. Se puede comprobar que $r = 0,736 > 0,059 \times 1,66$ e incluso mayor que $0,059 \times 2,365$, por lo que diremos que el coeficiente de correlación es significativo ($p < 0,05$ o $p < 0,01$). O bien identificando la forma en que se asocian las dos variables cuantitativas continuas a partir del valor de r el cual está entre -1 y +1, planteando las dos hipótesis estadísticas:

Hipótesis estadística nula: $H_0 \rightarrow r = 0$

Hipótesis estadística alterna: $H_a \rightarrow r \neq 0$

Como la hipótesis estadística nula H_0 significa que las dos variables no se asocian, el propósito de la prueba es evaluar la posibilidad de rechazar a dicha hipótesis, lo que ocurre cuando el valor de r es mayor que el valor crítico del coeficiente de correlación de Pearson que se encuentra en la tabla III.6, valores críticos de r para prueba unilateral según grados de libertad ($N-2$). Para nuestro caso elegimos 100 grados de libertad, cuyos valores críticos de r valen 0,164 para un grado de confianza del 95% o 0,230 para un grado de confianza del 99%, donde resulta que 0,736 es mayor que los dos valores críticos, es decir, H_0 es rechazado con lo que se concluye que probablemente exista una real asociación entre la pareja de variables en estudio.

Estudiar la significación estadística del coeficiente de correlación es, en definitiva, determinar si r es estadísticamente diferente de cero. Así mismo, puede obtenerse un intervalo de confianza para el coeficiente de correlación en la población. Para el cálculo del intervalo de confianza, se requiere además que ambas variables presenten una distribución normal. Aún bajo esta suposición, la distribución del coeficiente de correlación no será normal, pero puede transformarse para conseguir un valor de z que siga una distribución normal y

calcular a partir de él su correspondiente intervalo de confianza, siguiendo la transformación de Fisher. Por ejemplo, para nuestro caso de una r calculada de 0,736, con 134 muestras (n), el valor de z sería:

$$z = \frac{1}{2} \ln [(1 + 0,736) / (1 - 0,736)] = 0,942.$$

$$z_1 = 0,942 - 1,96 / (134 - 3)^{1/2} = 0,771$$

$$z_2 = 0,942 + 1,96 / (134 - 3)^{1/2} = 1,113$$

Se realiza el cálculo inverso para obtener los intervalos de confianza del coeficiente de correlación r que era lo que buscábamos en un principio antes de la transformación logarítmica:

$$(e^{2 \cdot 0,771} - 1) / (e^{2 \cdot 0,771} + 1) = 3,6739 / 5,6739 = 0,648$$

$$(e^{2 \cdot 1,113} - 1) / (e^{2 \cdot 1,113} + 1) = 8,2627 / 10,2627 = 0,805. \text{ El intervalo de confianza (95\%) de } r \text{ es } 0,648 \text{ a } 0,805.$$

Para la correlación $\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$, $R^2 = 0,567$, indicando que el 56,7% de la variabilidad en la concentración de Mg^{2+} (Y) se explica por la concentración de SO_4^{2-} (X), el restante 43,3% no lo explica. Determinamos si el coeficiente de correlación $r = 0,756$ es estadísticamente diferente de cero:

Error estándar de $r = [(1 - 0,756^2) / (134 - 2)]^{1/2} = 0,057$. Los valores de la t de Student para los 100 grados de libertad y 95% y 99% de seguridad valen 1,66 y 2,365, por lo que r es mayor en ambos casos al producto de 0,057 por 1,66 o por 2,365, es decir, es significativamente distinto de 0. Por otra parte determinamos que los valores críticos de r son menores que el valor de r , pues para 100 grados de libertad, los valores críticos de r valen 0,164 y 0,230, es decir, H_0 es rechazado con lo que se concluye que probablemente exista una real asociación entre la pareja de variables en estudio. Igualmente calculamos el intervalo de confianza:

$$z = \frac{1}{2} \ln [(1+0,756) / (1 - 0,756)] = 0,987$$

$$z_1 = 0,987 - 1,96 / (134 - 3)^{1/2} = 0,816 \quad \text{y} \quad z_2 = 0,987 + (1,96 / 131)^{1/2} = 1,158$$

El intervalo de confianza sería:

$$(e^{2 \cdot 0,816} - 1) / (e^{2 \cdot 0,816} + 1) = 0,715$$

$$(e^{2 \cdot 1,158} - 1) / (e^{2 \cdot 1,158} + 1) = 0,791$$

El intervalo de confianza (95%) de r es 0,715 a 0,791.

Para la correlación $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$, $R^2 = 0,857$, es decir, el 85,7% de la variabilidad en la concentración de Na^+ (Y) se explica por la concentración de Cl^- (X), y $r = 0,926$, es decir, mayor que el producto de la t de Student por el

error estándar de $r = [(1 - 0,926^2) / (134 - 2)]^{1/2} = 0,033$, significativamente diferente de 0. Se cumple también que r es mayor que los valores críticos de r para los 100 grados de libertad, es decir, H_0 es rechazado con lo que se concluye que probablemente exista una real asociación entre la pareja de variables en estudio. Y el intervalo de confianza está entre 0,830 y 0,860.

Para la correlación $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$, $R^2 = 0,545$, lo que significa que el 54,5% de la variabilidad en la concentración de Mg^{2+} (Y) se explica por la concentración de Ca^{2+} (X), y $r = 0,738$, el cual es mayor que el producto de la t de student por el error estándar de $r = [(1 - 0,738^2) / (134 - 2)]^{1/2} = 0,059$, por lo que diremos que el coeficiente de correlación es significativo ($p < 0,05$ o $p < 0,01$). Se cumple también que r es mayor que los valores críticos de r para los 100 grados de libertad, es decir, H_0 es rechazado con lo que se concluye que probablemente exista una real asociación entre la pareja de variables en estudio. En este caso, el intervalo de confianza está entre 0,703 y 0,784.

La correlación Na^+ / K^+ presenta una $R^2 = 0,707$, el 70,7% de la variabilidad en la concentración de K^+ (Y) se explica por la concentración de Na^+ (X), y su valor de $r = 0,841$ resulta mayor que el producto de la t de Student por el error estándar de $r = [(1 - 0,841^2) / (134 - 2)]^{1/2} = 0,047$, por lo que diremos que el coeficiente de correlación es significativo ($p < 0,05$ o $p < 0,01$). El intervalo de confianza está entre 0,772 y 0,823.

III.2.2.2. Estudio espacial

Los estudios parciales por comunidad autónoma aparecen recogidos en el Anexo 4. En la Tabla III.7 se comparan los valores de los coeficientes de determinación R^2 y el valor del coeficiente de correlación de Pearson r , significativos de la recta de regresión correspondiente a las parejas de variables estudiadas, entre España y las comunidades autónomas.

Tabla III.7. Valores de los coeficientes de determinación R^2 y de correlación r para comparación a nivel nacional y por comunidades

COMUNIDADES/ VALOR R^2 y r	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R^2)					COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (r)				
	$\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4 / \text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^- / \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	Na^+ / K^+	$\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^- / \text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^- / \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	Na^+ / K^+
NACIONAL	0,541	0,567	0,857	0,545	0,707	0,736	0,753	0,926	0,738	0,841
ANDALUCÍA	0,748	0,319	0,880	0,694	0,838	0,865	0,565	0,938	0,833	0,915
ARAGÓN	0,924	0,907	0,988	0,644	0,944	0,961	0,952	0,994	0,802	0,972
ASTURIAS-CANTABRIA	3×10^{-5}	0,043	1,000	0,31	0,917	0,005	0,207	1,000	0,557	0,958
CASTILLA LA MANCHA	0,802	0,601	0,510	0,497	0,449	0,896	0,775	0,714	0,705	0,670
CASTILLA LEÓN	0,785	0,127	0,887	0,024	0,687	0,886	0,356	0,942	0,155	0,829
CATALUÑA	0,006	0,882	0,924	0,882	0,871	0,077	0,939	0,961	0,939	0,933
EXTREMADURA	0,000	0,639	0,893	0,566	0,998	0,000	0,799	0,945	0,752	0,999
GALICIA	0,02	0,527	0,502	0,227	0,979	0,141	0,726	0,709	0,476	0,989
CANARIAS	0,994	0,000	0,041	0,993	0,879	0,997	0,000	0,202	0,996	0,938
VALENCIA-MURCIA	0,702	0,394	0,993	0,049	0,961	0,838	0,628	0,996	0,221	0,980
PAIS VASCO	0,98	0,97	0,982	0,833	0,483	0,990	0,985	0,991	0,913	0,695
LA RIOJA	0,879	0,989	0,055	0,994	0,807	0,938	0,994	0,235	0,997	0,898

Para poder hacer una comparación acorde con tantos datos nos conviene representar gráficamente los valores de r para cada pareja de variables frente a las comunidades y nacional, observándose las posibilidades de presentar rectas de regresión adecuadas a cada pareja. En dicho caso presentamos gráficas para cada pareja de variables, y si queremos comprobar los resultados en cuanto a las posibles rectas nos basamos en las gráficas del Anexo 4.

La pareja $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ presenta 4 comunidades con valores muy bajos de r (Asturias-Cantabria, Cataluña, Extremadura y Galicia) y el resto está entre 0,736 y 0,997 indicando rectas de regresión muy buenas. Igualmente la pareja $\text{SO}_4^- / \text{Mg}^{2+}$ presenta 3 comunidades con valores muy bajos (Asturias-Cantabria, Castilla y León y Canarias) y el resto con valores desde 0,565 a 0,994, mientras que la pareja $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ tiene dos comunidades con valores muy bajos de r (Canarias y La Rioja) igual que la pareja $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ (Castilla y León y Valencia-Murcia). Los mejores resultados de rectas de regresión se cumplen en la pareja Na^+ / K^+ .

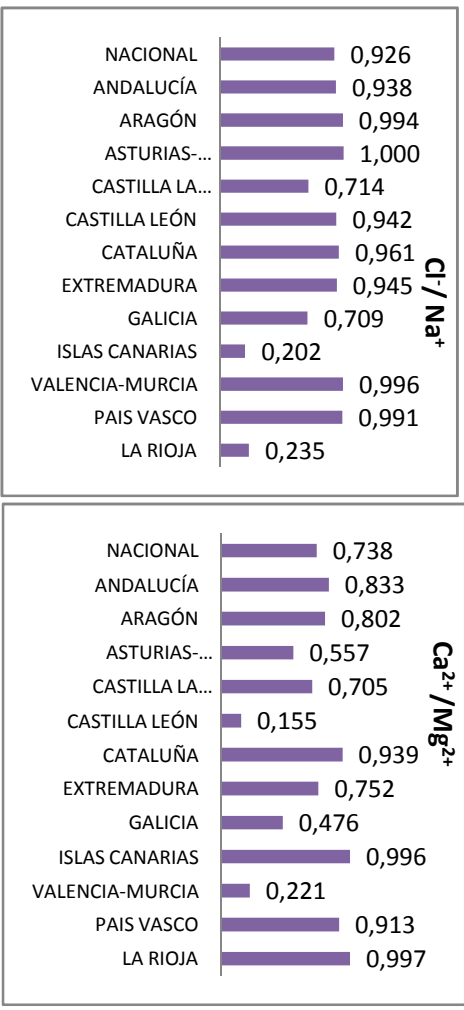
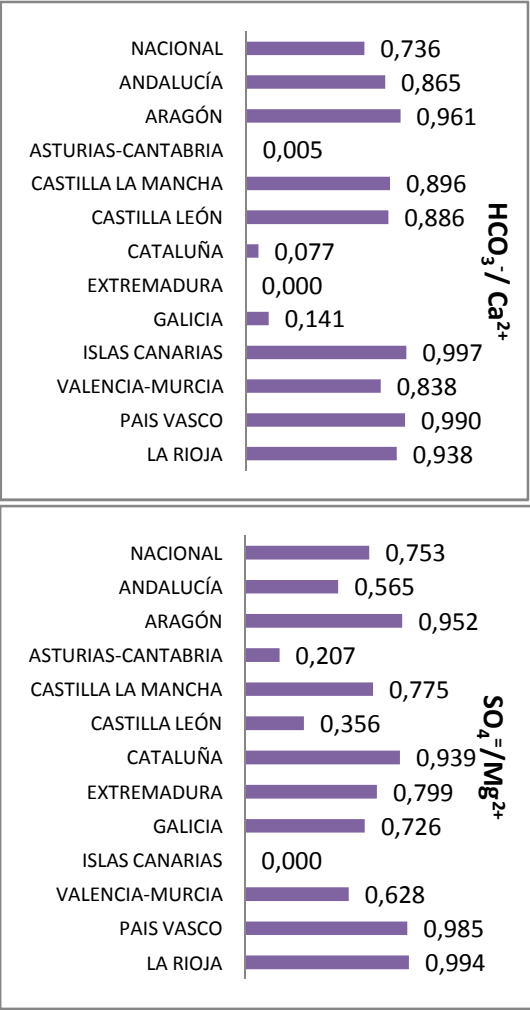


Figura III.6. Valores de r de cada pareja de variables para las comunidades autónomas y nacional

Para Andalucía hay un valor bajo de R^2 , 0,319, de la pareja $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$, del cual se pueden hacer los cálculos de significación vistos en las parejas a nivel nacional. Por ejemplo, el valor de $r = 0,565$, y el error estandar de $r = [(1 -$

$0,565^2) / (19 - 2)]^{1/2} = 0,2$, la t de student para 17 grados de libertad y 95% de seguridad vale 1,74 y 99% de seguridad vale 2,567, de lo que se traduce que el valor de r es mayor que $1,74 \times 0,2 = 0,348$, pero muy próximo a $2,567 \times 0,2 = 0,513$. También calculamos el valor crítico de r para 17 grados de libertad y 95% de seguridad, que vale 0,386, menor que el valor de r , pero para 99% de seguridad el valor crítico es 0,528, muy próximo al valor de r . Solo podremos afirmar que para el 95% de seguridad el valor de r es significativo. También se puede calcular el intervalo de confianza, que está entre 0,051 y 0,786, como se ve muy amplio. La correlación que predomina es $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ y Na^+ / K^+ con valores de r superiores a 0,9.

Para Castilla y León hay dos valores de R^2 muy pequeños, 0,127 y 0,024, de las parejas $\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ respectivamente. El valor del coeficiente de correlación r es 0,356 y 0,155 respectivamente. El error estándar de cada r vale 0,227 y 0,240 respectivamente y los valores de la t de student para 17 grados de libertad y 95% de seguridad es 1,74, por lo que los valores de cada producto es $0,227 \times 1,74 = 0,399$ y $0,240 \times 1,74 = 0,418$. En ambos casos el valor de la r es menor que dicho producto, así que no existe correlación lineal entre las dos variables. También se puede calcular el valor crítico de r para los 17 grados de libertad y 95% de seguridad, que es de 0,386, mayor que los valores de r indicando que H_0 no es rechazado con lo que se concluye que probablemente no exista una real asociación lineal entre la pareja de variables en estudio. Predomina la correlación de $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ con un valor de 0,942.

Para Cataluña solo hay un valor de R^2 pequeño, 0,006, cuyo r vale 0,077, de la pareja de variables $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$. Realizando los mismos cálculos llegaremos a la conclusión anterior de que no existe correlación lineal entre ambas variables. Error estándar de $r = [(1 - 0,077^2) / (22 - 2)]^{1/2} = 0,223$, t de student para 20 grados de libertad y 95% de seguridad 1,725; producto $1,725 \times 0,223 = 0,384$ y valor crítico de r para los 20 grados de libertad y 95% de seguridad 0,360. En todos los caso el valor de r es menor que el producto y que el valor crítico por lo que se concluye que no existe regresión lineal alguna entre las variables en estudio. Salvo la pareja de $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ con un valor muy pequeño, las demás parejas presentan valores muy altos de r , superiores a 0,9.

Para la comunidad de Valencia-Murcia hay un valor de $R^2 = 0,394$ cuyo valor r es 0,628, de la pareja de variables $\text{SO}_4^{=}/\text{Mg}^{2+}$ que podría estar en el límite de regresión lineal. El error estandar de $r = [(1 - 0,628^2) / (12 - 2)]^{1/2} = 0,246$, la t de student para 10 grados de libertad y 95% de seguridad es 1,812 y para 99% de seguridad 2,764 y el valor crítico de r para los 10 grados de libertad y 95% de seguridad es 0,497 y para 99% de seguridad es 0,655, el producto $1,812 \times 0,246 = 0,446$ y el producto $2,764 \times 0,246 = 0,680$. Es decir para el 95% de seguridad podría representar una regresión lineal pero para el 99% de seguridad no. En este caso se podría calcular el intervalo de confianza para ver los resultados, que estaría entre $-0,229$ y $0,823$, que es muy amplio. En esta comunidad predominan las correlaciones de Cl^-/Na^+ (0,996) y Na^+/K^+ (0,980).

La comunidad de Aragón es la que presenta mejores resultados, con todos los valores de r por encima de 0,9 salvo la pareja de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ con un valor de 0,802. Sin embargo, en Asturias-Cantabria, destaca la pareja de Cl^-/Na^+ con un valor de r de 1,000 y en Canarias destacan las parejas de $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ con valores de r de 0,997 y 0,996 respectivamente. Castilla La Mancha se caracteriza por la pareja $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ con el valor 0,896 próximo a 0,9 y Galicia por la pareja Na^+/K^+ con el valor 0,989, siendo los demás valores de los más bajos. País Vasco y La Rioja tienen valores por encima de 0,9 a excepción de las parejas Na^+/K^+ y Cl^-/Na^+ con valores bajos de 0,695 y 0,235 respectivamente.

Como resumen podemos concluir que la comunidad de Aragón es la que presenta mejores resultados pues todos los valores de r están por encima de 0,90, seguidos de Cataluña, con valores de r superiores a 0,90 salvo para la pareja de $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ que tiene un valor de r de 0,077, resultando los cálculos del nivel de significación para 99% de seguridad por encima de dicho valor de r , no existiendo entonces posible regresión lineal. Andalucía y Castilla y León presentan dos valores de r inferiores a 0,024, cuyos cálculos del nivel de significación nos da una imposible regresión lineal. La comunidad de Valencia-Murcia tiene un valor pequeño de r de 0,628 de la pareja $\text{SO}_4^{=}/\text{Mg}^{2+}$, que podría estar en el límite de la regresión lineal, pues en el cálculo de significación para

95% de seguridad resulta un valor de 0,446, inferior al valor de r , mientras que para 99% de seguridad resulta un valor de 0,680, superior al valor de r .

III.3. CLASIFICACIONES HIDROQUÍMICAS

Se han realizado clasificaciones hidroquímicas de las 134 muestras de aguas minerales naturales en base a los siguientes criterios: RS y/o CE según RD 1798/2010, dureza, menciones de etiquetado según RD 1798/2010 y facies hidroquímicas. Todas ellas se han realizado tanto a nivel global como espacial por comunidades.

III.3.1. Resíduo seco

III.3.1.1. Estudio global

En base a los criterios descritos en el capítulo II (apartado II.4.1) se ha calculado el porcentaje de muestras de AMNs según mineralización sobre las 134 muestras.

En la Figura III.7 se han representado dichos valores junto con el número de muestras

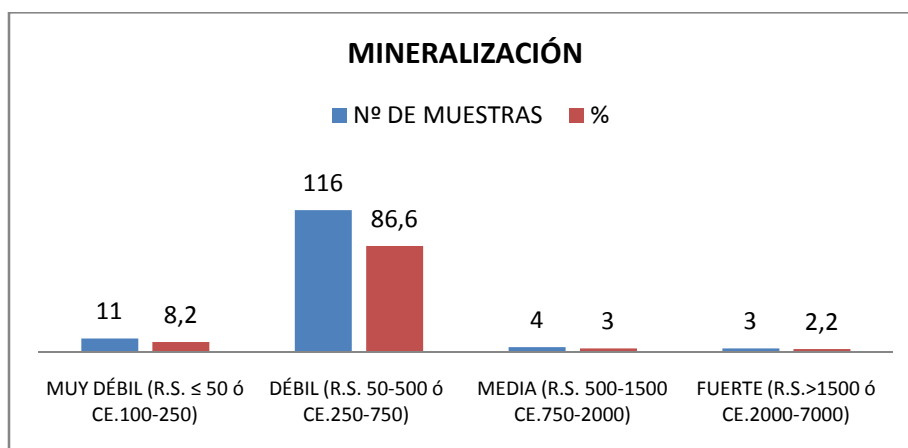


Figura III.7. Mineralización resultante y porcentaje de las 134 muestras de AMNs envasadas

Se observa que el 86,6% de las muestras son de mineralización débil, es decir, la mayoría de las muestras son aguas de concentración de aniones y cationes muy diversos y más bien relativamente bajos.

Existen 3 muestras (2,2%) que tienen un RS superior a 1500 mg/L, que son las que se podrían considerar como aguas mineromedicinales, las cuales suelen tener las menciones específicas según RD de casi todos los aniones y cationes mayoritarios.

Existen 11 muestras de mineralización muy débil (8,2%), con concentraciones de aniones y cationes muy pequeñas e incluso con dureza menor de 50 mg/L de CaCO_3 , es decir, aguas blandas, siendo aguas muy apropiadas para preparados alimenticios infantiles.

Por último, existen 4 muestras (3%) de mineralización media, con concentraciones de cationes y aniones relativamente altas.

III.3.1.2. Estudio espacial

Los resultados de los estudios parciales para cada comunidad autónoma aparecen recogidos en el Anexo 5. En base a dichos estudios parciales se realiza en este apartado un estudio comparativo.

La figura III.8 muestra la distribución de las AMNs envasadas de España clasificadas de acuerdo con los criterios de clasificación citados.

Se puede observar que la mineralización muy débil se da fundamentalmente en el noroeste de España, en las comunidades de Castilla y León, Galicia y Extremadura, donde predomina, según el mapa de litología general, los terrenos silíceos y arcillosos, que generan acuíferos aislados y detríticos. La mineralización media y fuerte se da en Cataluña, fundamentalmente Gerona con las 3 muestras de mineralización fuerte y una de mineralización media y Lérida con una de mineralización media. Los terrenos son calizos y silíceos mientras que los acuíferos son carbonatados y arcillosos. La mineralización débil está repartida por toda la península e Islas Canarias, pero muy numerosa en Gerona con 20 muestras y Granada y Jaén con 18 muestras, en terrenos calizos y silíceos y volcánicos (caso de Canarias).

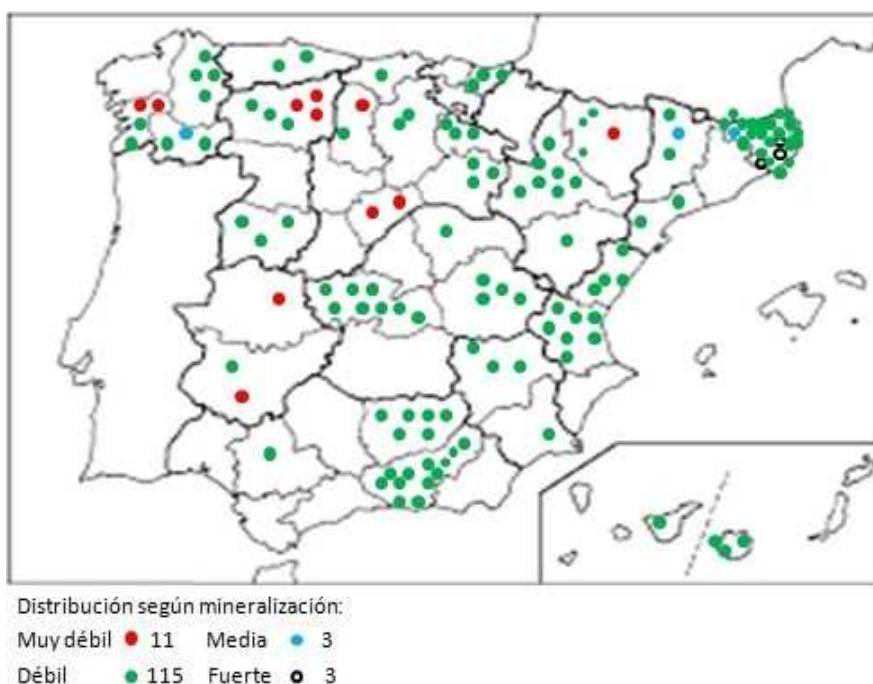


Figura III.8. Clasificación y distribución de las AMN envasadas basado en el RS y/o la CE

Para realizar el estudio comparativo se han confeccionado unas graficas compuestas con los resultados parciales para cada comunidad y a nivel nacional.

De mineralización muy débil comprobamos que más del 50% se encuentran en Castilla y León (6 muestras) mientras que el resto se encuentran en Extremadura y Galicia (2 muestras en cada una) y una en Aragón. De mineralización débil están muy repartidas por todas las comunidades pero destaca Cataluña con 24 muestras seguida de Castilla La Mancha con 16 muestras y solo hay una muestra en Extremadura. En cuanto a la mineralización media las 3 muestras están repartidas por Cataluña (2 muestras) y Galicia (1 muestra) y la mineralización fuerte las 3 muestras son de Cataluña.

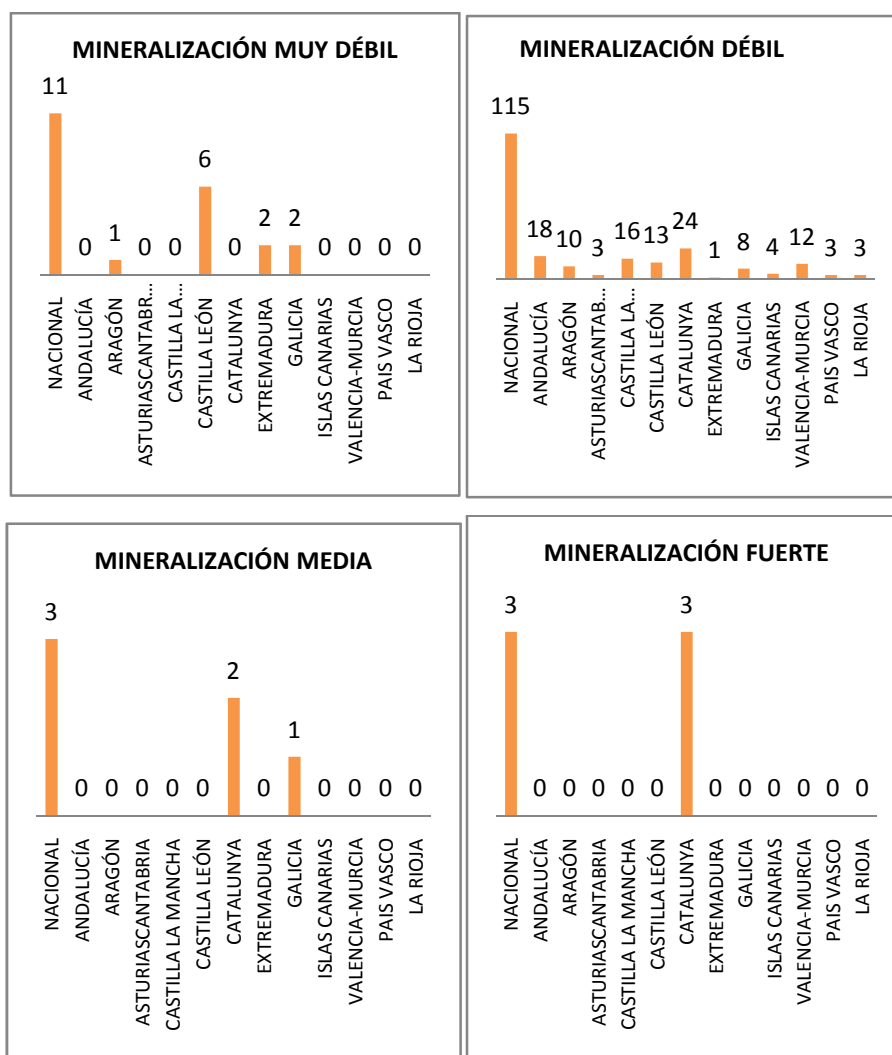
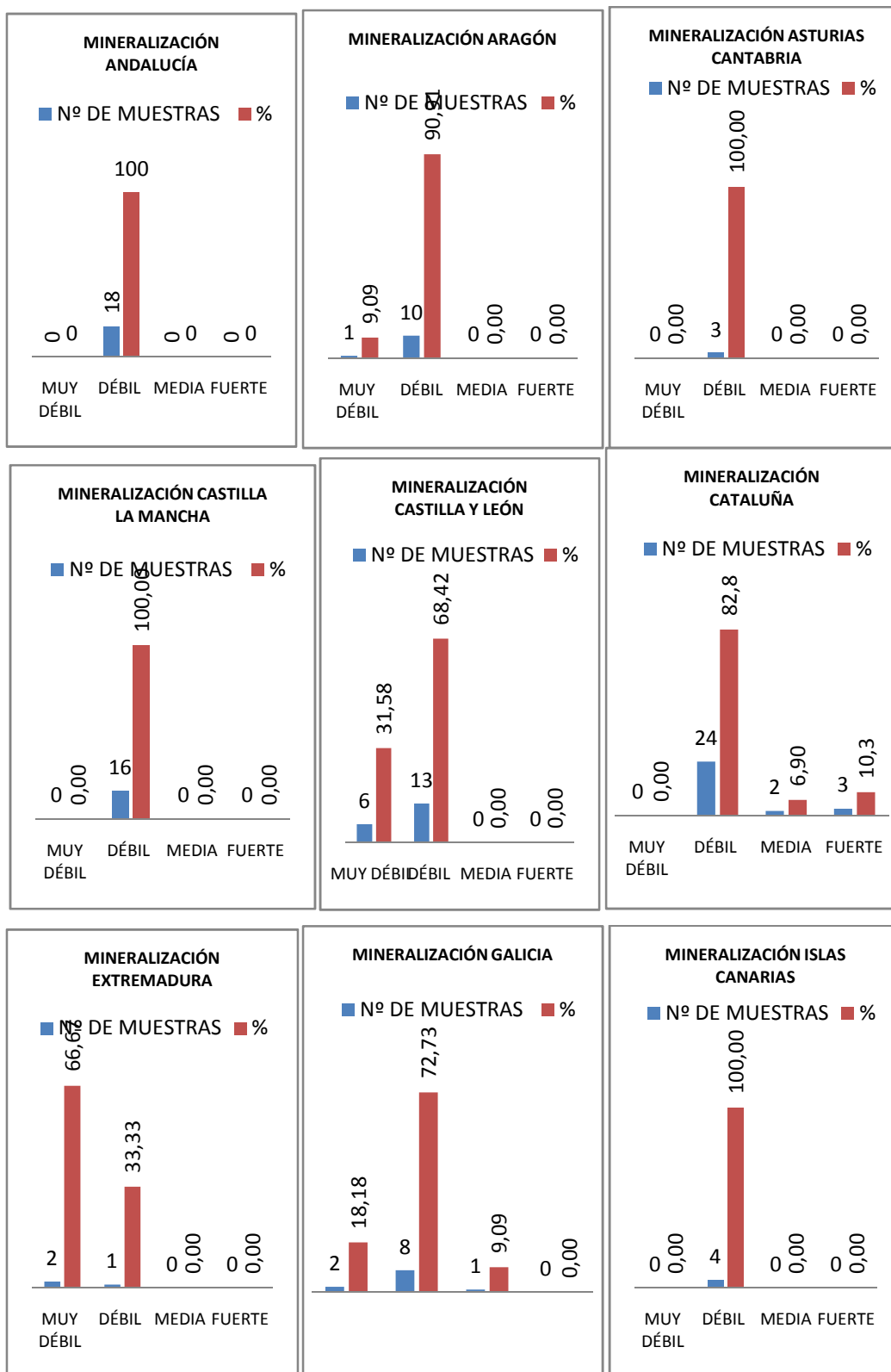


Figura III.9. Número de muestras por comunidades y nacional para cada tipo de mineralización

Para comparar mejor entre las comunidades, podemos considerar las gráficas que representan para cada tipo de mineralización el número de muestras. Con esta gráfica de conjunto podemos apreciar una idea sobre cada tipo de mineralización de aguas y comparar con las comunidades.

Como se indico anteriormente, también se han representado las graficas con los datos particulares para cada comunidad en la Figura III.10.



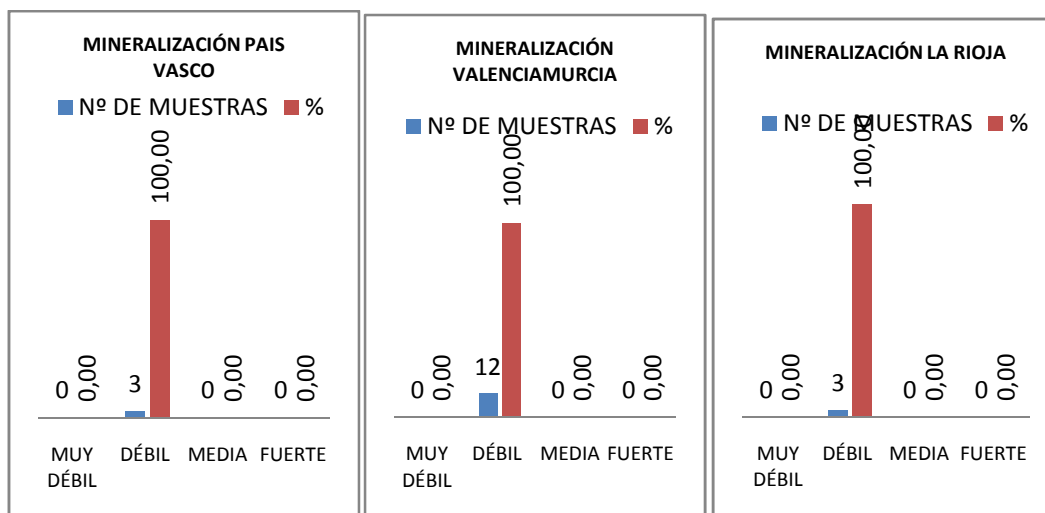


Figura III.10. Mineralización por comunidades

De manera comparativa para las distintas comunidades podemos destacar lo siguiente:

- Las comunidades de Andalucía, Asturias-Cantabria, Castilla La Mancha, Canarias, País Vasco, La Rioja y Valencia-Murcia solo presentan mineralización débil.
- Para Aragón, el 90,9% son aguas de mineralización débil y solo un 9,1% es de mineralización muy débil, la muestra 4.
- En Castilla y León la mayoría son de mineralización débil (68,4%) y un 31,6% es de mineralización muy débil.
- Para Cataluña, se cumple que la mayoría de las muestras son de mineralización débil, seguida de 3 muestras de mineralización fuerte y solo 2 muestras de mineralización media.
- Extremadura, de las 3 muestras, 2 son de mineralización muy débil y 1 de mineralización débil.
- En Galicia la mayoría son de mineralización débil, pero existe una muestra de mineralización media y 2 muy débil.

III.3.2. Dureza

III.3.2.1. Estudio global

En la figura se han representado los valores del porcentaje y número de muestras según dureza de las 134 muestras.

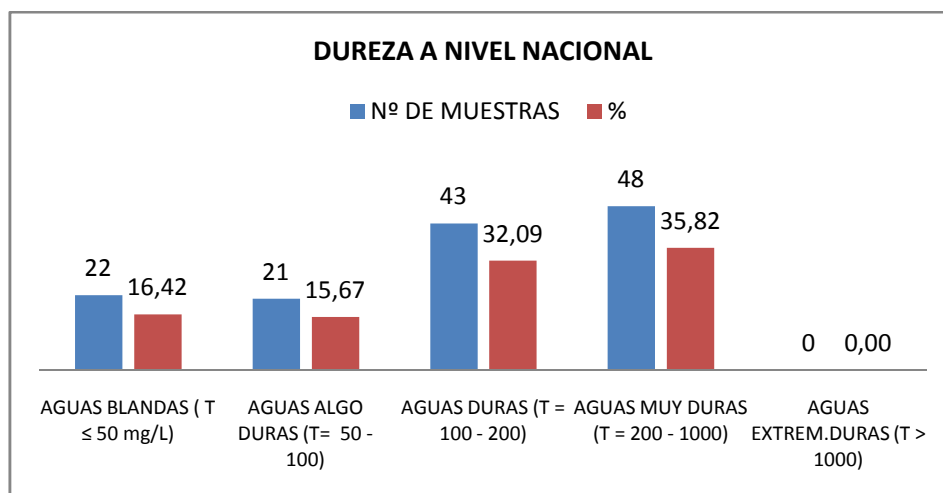


Figura III.11. Número de muestras y porcentaje de A.M.N. envasadas según su dureza

La mayoría de las muestras (91) son muy duras (35,8%) y duras (32%), lo que nos indica que las muestras de aguas minerales naturales son catalogadas como duras y muy duras, es decir, una dureza entre 100 y 1000 mg/l de CaCO_3 . 22 muestras están catalogadas como aguas blandas y 21 algo duras, es decir, con dureza entre menos de 50 y 100 mg/l de CaCO_3 .

III.3.2.2. Estudio espacial

Los resultados de los estudios parciales para cada comunidad autónoma aparecen recogidos en el anexo 6. En base a dichos estudios parciales se realiza en este apartado un estudio comparativo. La figura III.12 muestra la distribución de las AMNs envasadas de España clasificadas de acuerdo con la dureza.

Se puede comprobar que el agua blanda está muy distribuida por el noroeste de España, al igual que la mineralización muy débil, hacia las comunidades de Castilla y León, Galicia y Extremadura. Las 21 muestras de aguas algo duras están distribuidas fundamentalmente por Cataluña, en concreto Gerona, y algunas en Galicia y Canarias.

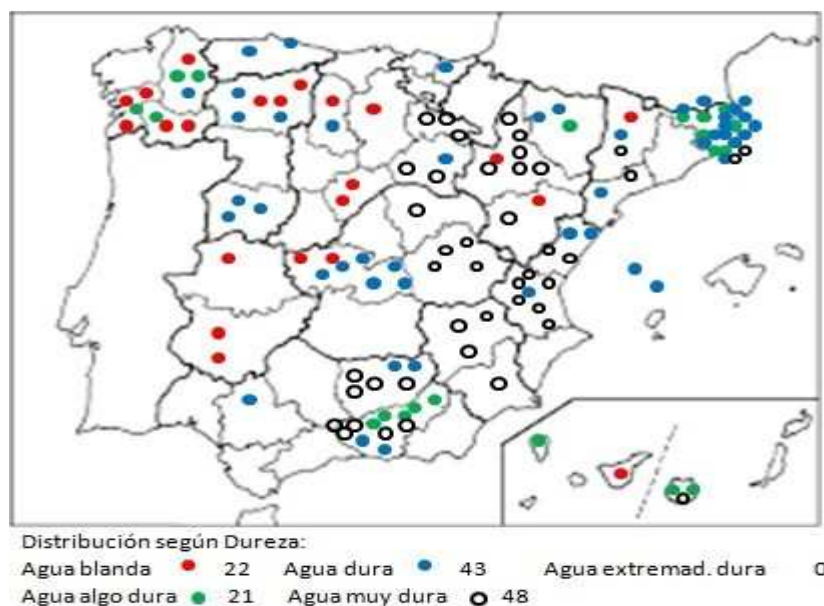


Figura III.12. Clasificación y distribución de las AMN envasadas basado en la Dureza

Y las aguas duras y muy duras, 91 muestras, están distribuidas por la zona oriental de España, hacia el este de la península, en las comunidades de Aragón, Castilla La Mancha, Valencia-Murcia y Andalucía oriental, y algunas muestras en La Rioja y País Vasco.

Para el estudio comparativo se sigue una sistemática similar a la seguida en el residuo seco.

Para comparar mejor entre las comunidades, podemos considerar las gráficas que representan para cada tipo de dureza el número de muestras. Con esta gráfica de conjunto podemos apreciar una idea sobre cada tipo de dureza de aguas y comparar con las comunidades. Las 22 muestras de aguas blandas a nivel nacional están repartidas fundamentalmente por Castilla y León y Galicia (8 y 6 muestras) seguidas de Extremadura (3 muestras). En aguas algo duras destacan las comunidades de Cataluña y Galicia. En aguas duras destacan Cataluña, Castilla y León y Castilla La Mancha, seguida de Andalucía. Y en aguas muy duras destacan Andalucía, Castilla La Mancha, Aragón y Cataluña.

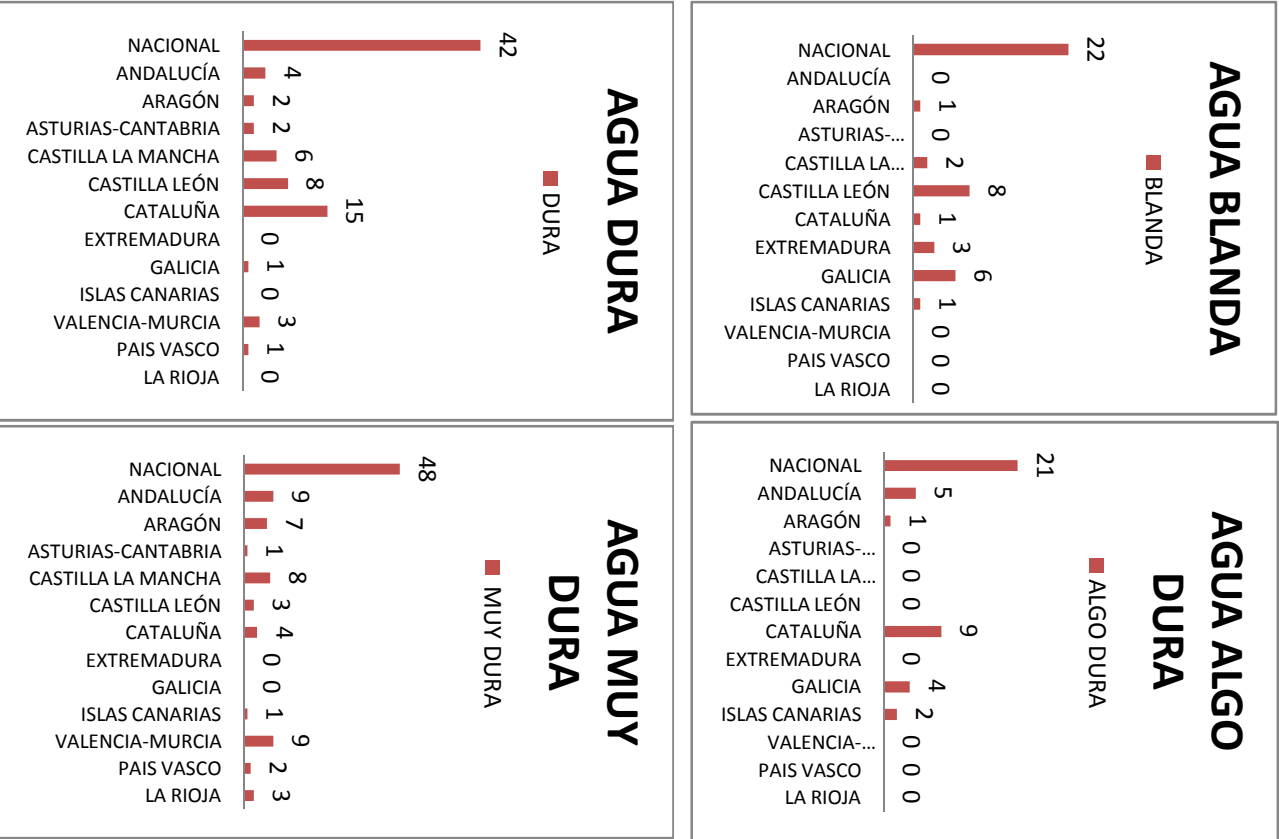
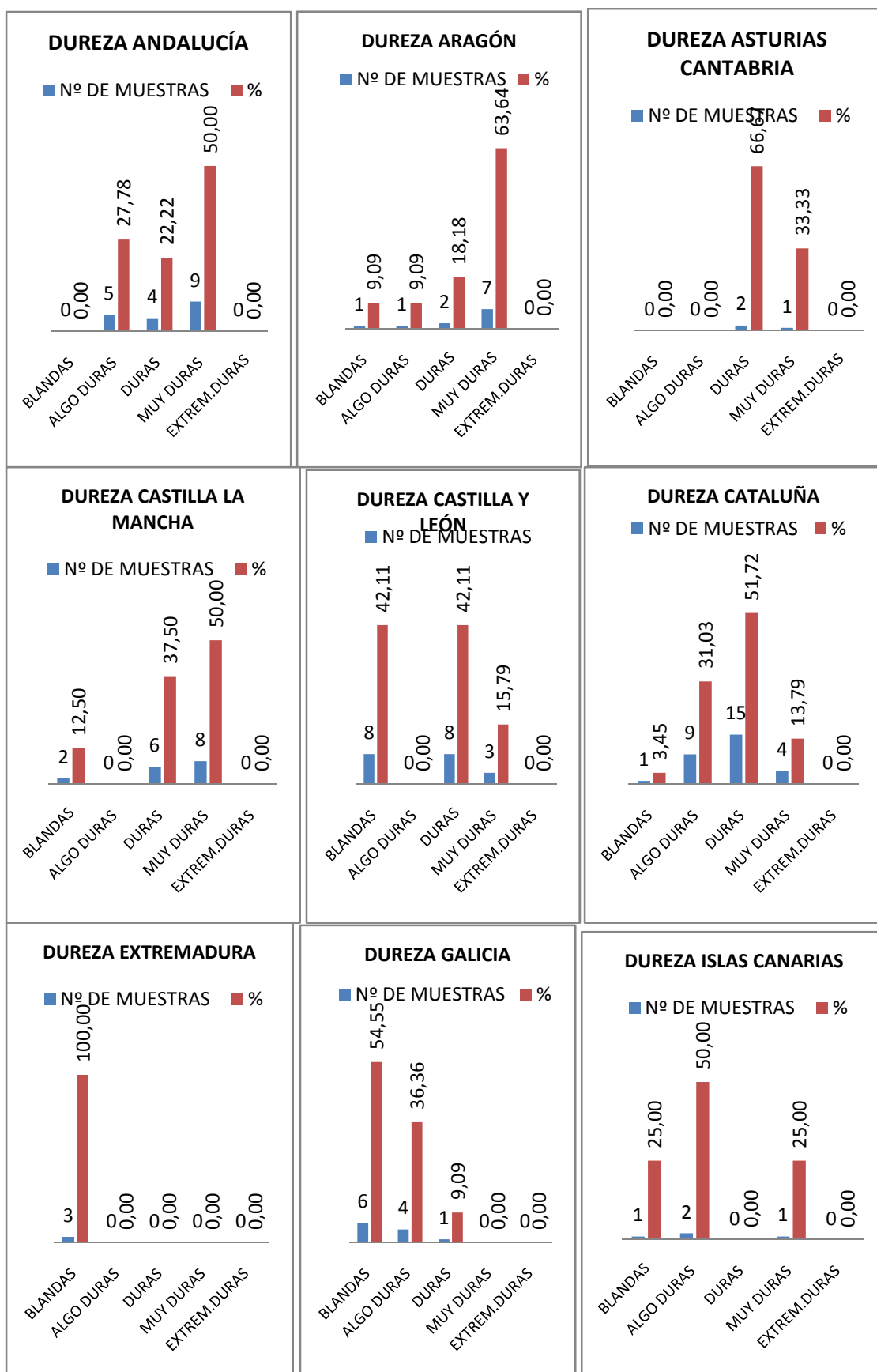


Figura III.13. Número de muestras por comunidades y nacional para cada tipo de dureza

De aguas extremadamente duras no hay ninguna muestra.

Se han representado también las graficas con los datos parciales para cada comunidad según los datos recogidos en el Anexo 6 correspondiente.



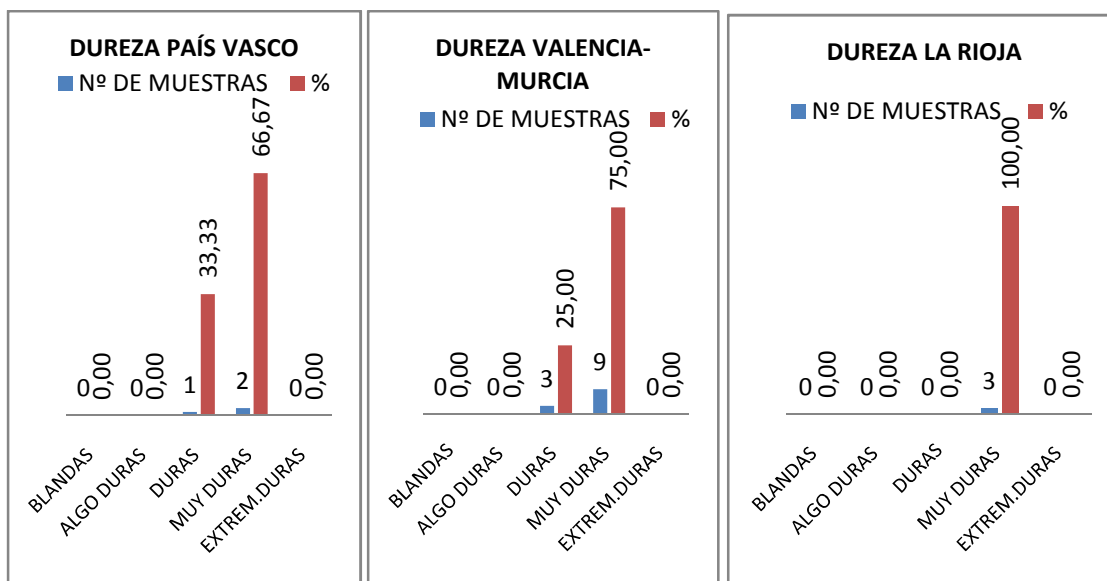


Figura III.14. Dureza por comunidades

Destaca, por ejemplo, que el agua dura y muy dura es mayoritaria a nivel nacional y de la mayoría de comunidades, aunque está muy repartida por todas las comunidades pero también destaca que en Cataluña son mayoritarias las aguas duras seguidos de Castilla y León y Castilla La Mancha. En las aguas muy duras son mayoritarios Andalucía, Valencia-Murcia, Castilla La Mancha y Aragón. Por último destacar que le siguen en número las aguas blandas antes que las algo duras, destacando Castilla y León y Galicia y en las aguas algo duras destaca Cataluña seguido de Andalucía y Galicia.

Por comunidades, en Andalucía destacan las aguas muy duras con un 50%, seguidas de aguas algo duras con 27,8% y duras con 22,2%. En Aragón destacan las aguas muy duras (63,6%) aunque hay un 9% de aguas blandas. Sin embargo en Asturias-Cantabria destacan las aguas duras (66,7%) y en Castilla La Mancha destacan las aguas muy duras y duras, pero con un 12,5% de aguas blandas. En Castilla y León destacan las aguas blandas con 42,1% y las aguas duras con 42,1%, y en Cataluña predominan las aguas duras y algo duras. En Extremadura y Galicia predominan las aguas blandas, en las Islas Canarias las algo duras y las blandas y en País Vasco, Valencia-Murcia y La Rioja las aguas muy duras y duras.

III.3.3. Menciones de etiquetado

III.3.3.1. Estudio global

Según la legislación relativa a las AMNs envasadas (RD 1798/2010), se clasifican las aguas minerales naturales según una serie de Menciones de etiquetado que afectan a la calidad de dichas aguas, sobre todo en el elevado contenido en componentes mayoritarios, como bicarbonatos, sulfatos, cloruros, fluoruros, calcio, magnesio, sodio y hierro. El número de muestras y su porcentaje en relación a dichas menciones se representan en la figura III.15.

Solo 6 muestras tienen la mención bicarbonatada (4,5% sobre 134 muestras), presentando además valores de RS superiores a 1500 mg/l, mineralización fuerte (4 muestras) y solo 2 muestras de mineralización media. Además, algunas de ellas presentan también las menciones cloruradas (3 muestras), fluoradas (3 de ellas) y sódicas (5 de ellas) y ninguna son de dietas pobres en sodio. Se podría considerar que dichas aguas se catalogan como mineromedicinales por sus elevados valores de RS y de algunas concentraciones de iones en cuanto a menciones, aunque se comercializan también como AMNs.

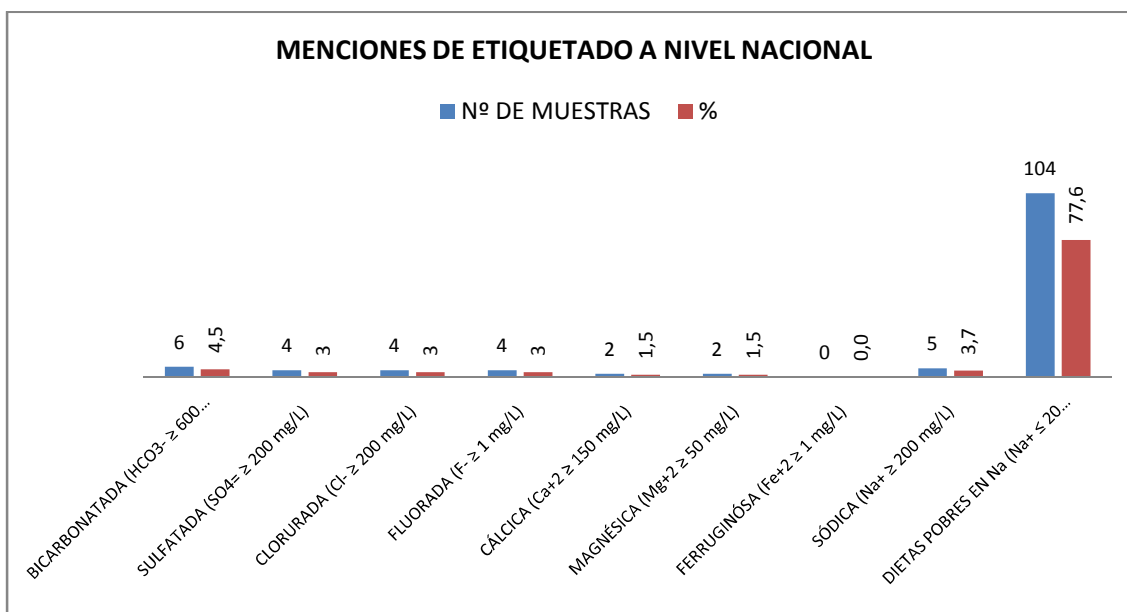


Figura III.15. Número de muestras y porcentaje de las menciones de etiquetado de las AMNs envasadas

Solo 4 muestras tienen la mención sulfatadas (3%), y 1 presenta valor de RS elevado, de mineralización media; presentan además las menciones cloruradas (1 muestra de ellas), cálcicas (1 de ellas), magnésicas (1 de ellas), y de dietas pobres en sodio (3 de ellas).

Existen 4 muestras con la mención cloruradas (3%), con valores de Cl^- superiores a 500 mg/l (3 muestras), con valores superiores a 200 mg/l (1 muestra).

Cuatro muestras tienen la mención Fluoradas (3%), con valores de fluoruros superiores a 1 mg/l (1 muestra), superiores a 2 mg/l e inferiores a 5 mg/l (2 muestras), superiores a 5 mg/l e inferiores a 12,60 (1 muestra). Tienen la mineralización fuerte 2 de ellas, una la mineralización media y una la mineralización débil, 2 tienen además la mención clorurada, 3 la mención sódicas y 1 la mención dietas pobres en sodio.

Tan solo existen 2 muestras con la mención cálcica (1,5%), que a la vez son magnésicas, una clorurada y una bicarbonatada.

Con la mención magnésica existen 2 muestras (1,5%), con valores entre 51 y 103 mg/l, las 2 de mineralización media, 1 de ellas bicarbonatada y una clorurada.

Tan solo 5 muestras tienen mención sódicas (3,7%), 2 con valores superiores a 300 mg/l y 3 con valores entre 300 y 1200 mg/l, 3 de ellas tienen RS superior a 1500 mg/l, de mineralización fuerte y 2 de ellas de mineralización media. Tienen además las menciones fluorada (3 muestras), clorurada (3 muestras) y las 5 muestras son bicarbonatada.

La mención dietas pobres en sodio es la mayoritaria (77,6%), con valores relativamente pequeños de los iones, de mineralización muy débil a débil, no presentando diversas menciones al mismo tiempo y con una dureza de blanda a dura.

Con todos estos datos podemos comprobar que todas las menciones, excepto la de dietas pobres en sodio, son minoritarias (sobre 23% de media), abundando valores altos de los iones, de mineralización fuerte a media, presentando la mayoría diversas menciones al mismo tiempo y con una dureza de muy duras a extremadamente duras.

III.3.3.2. Estudio espacial

Para la localización de las muestras de AMN envasadas según las concentraciones de iones mayoritarios disponemos de las figuras III.16, III.17 y III.18, según las cuales vemos las distribuciones para concentraciones mayores y menores de los respectivos límites de menciones de etiquetado:

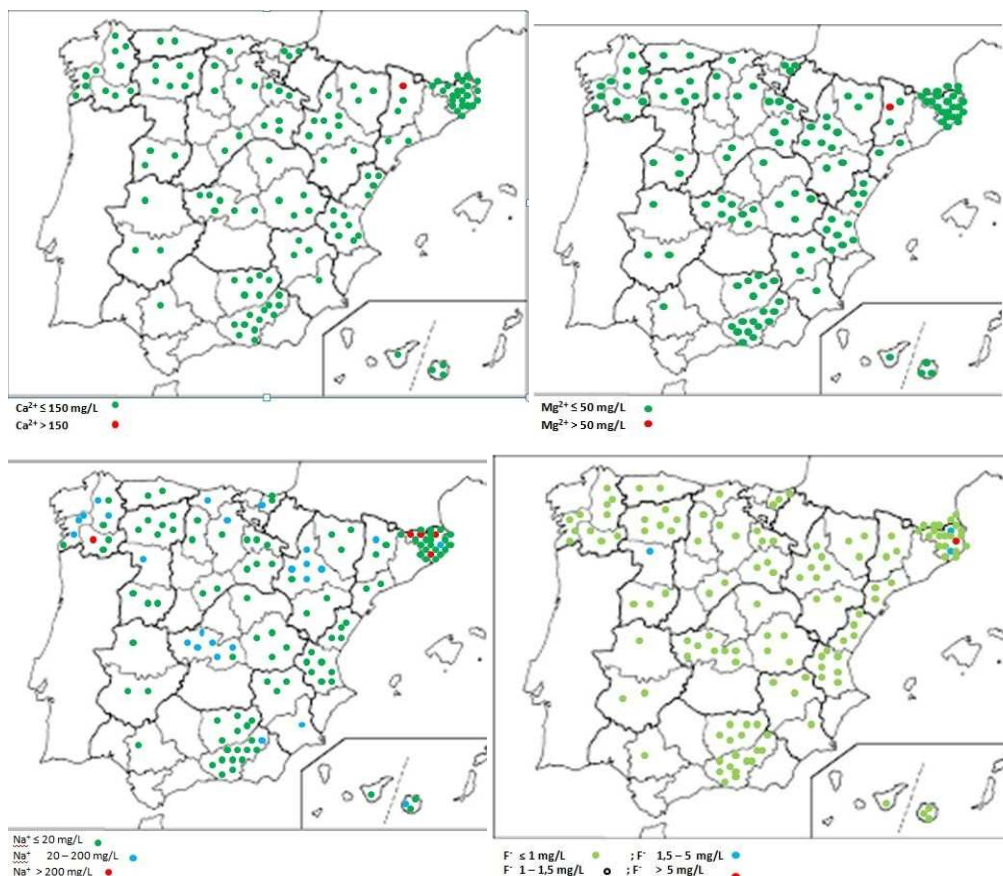


Figura III.16. Clasificación y distribución de agua envasada basado en las concentraciones de calcio, magnesio, sodio y fluoruro

Vemos como el Calcio y Magnesio presentan solo una muestra con valor superior a los 150 mg/L y 50 mg/L respectivamente, ambas de Lérida, y el resto valores por debajo de estos, igualmente distribuidos por toda España. Sin embargo, el agua mineral con una baja concentración de sodio ($\text{Na} < 20 \text{ mg/L}$) es mayoritaria y distribuida por toda España mientras que con el sodio entre 20 y 200 mg/L solo existen 26 muestras distribuidas fundamentalmente por Aragón, Castilla La mancha y Galicia. El agua con alta concentración de sodio ($\text{Na} > 200 \text{ mg/L}$) se encuentra en Gerona y Orense. Esta agua con soporte de

sodio puede ayudar a las personas con la presión arterial demasiado baja (Ebert, 2004) y puede ser usada para tratar los problemas de acidez estomacal (Kass y Kass, 2008).

Respecto al fluoruro, solo hay una muestra con concentración mayor de 5 mg/L, en Gerona, y 3 muestras con concentración entre 1,5 y 5 mg/L, en Gerona y Zamora. El resto son menores de 1 mg/L y distribuidas por toda España. Se define agua con fluoruro de apoyo como la que contiene una concentración de fluoruro mayor de 1 mg/L, sin embargo la concentración de fluoruro debe figurar en la etiqueta solo cuando es superior a 1,5 mg/L y en el texto debe figurar lo siguiente: “Contiene más de 1,5 mg/L de F⁻; No es adecuada para el consumo regular de bebés o niños menores de 7 años” (RD 1798/2010). Solo 4 muestras de Gerona y Zamora tienen una concentración suficientemente elevada de fluoruro que deba ser declarada.

La legislación de la UE permite un valor paramétrico de fluoruro de 5 mg/L en el AMN envasada, pero una concentración de flúor por encima de 1,5 mg/L puede causar fluorosis (acumulación de flúor en dientes y huesos). La fluorosis esquelética se desarrolla después del consumo a largo plazo de agua con una concentración suficientemente elevada de flúor (>4 mg/L). La OMS (1996, 2006) sugiere un valor paramétrico de 1,5 mg/L en el agua potable de grifo. El flúor ha sido evitado en la práctica médica durante varios años, tal que sus efectos secundarios sobre el metabolismo, la mente y el sistema neurovegetativo son mayores que sus beneficios (Ebert, 2004). A partir de 2008, el agua mineral puede ser vendida sólo cuando la concentración de fluoruro es inferior a 5,0 mg/L (RD 1798/2010; Directiva de la UE, 2003/40/CE).

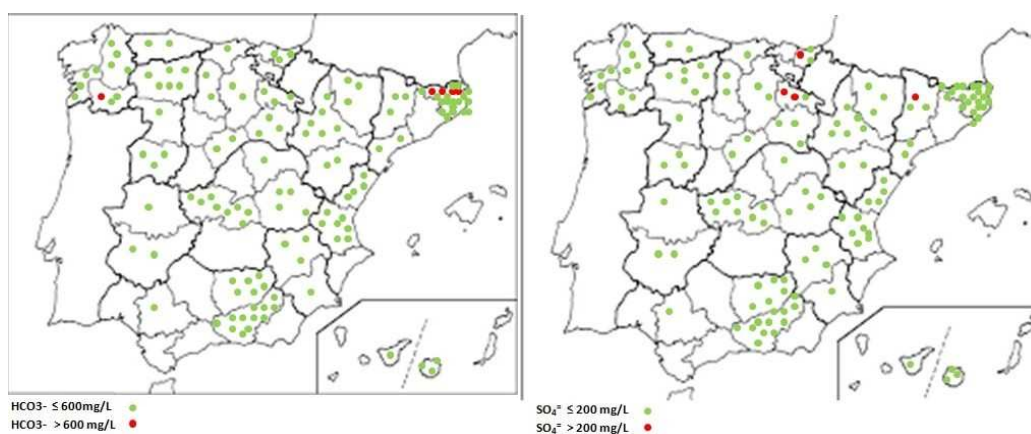




Figura III.17. Clasificación y distribución del agua envasada basado en las concentraciones de bicarbonato, sulfato y cloruro

Un alto contenido en bicarbonato (>600 mg/L) es característico del AMN envasada de Gerona y Orense, con predominio de terrenos silíceos y calizos, distribución que se correlaciona en general con la distribución de sulfato y de agua mineral de soporte de magnesio. El bicarbonato es fisiológicamente importante, ya que regula el equilibrio ácido / base en la sangre, para lo cual es producido por el cuerpo desde el CO_2 , sin cualquier consumo adicional de alimento.

La distribución del agua mineral con calcio de apoyo (>150 mg/L) corresponde en general con la distribución del agua mineral con sulfato de apoyo (>200 mg/L). Una concentración alta de sulfato se da en 4 muestras, correspondientes a La Rioja, Guipúzcoa y Lérida.

Los cloruros presentan altas concentraciones en 4 muestras, de Gerona y Lérida y el resto está por debajo de su mención de etiquetado.

La distribución de las AMNs envasadas “adecuadas para la preparación de alimentos infantiles”, está basada en unos criterios de concentración de los elementos As (<5 $\mu\text{g/L}$), F ($<0,7$ mg/L), Mn (<50 $\mu\text{g/L}$), Na (<20 mg/L), NO_3^- (<10 mg/L), NO_2^- ($<0,02$ mg/L), $\text{SO}_4^{=}$ (<240 mg/L) y U (<2 $\mu\text{g/L}$) (MTVO, 1984, 2006) (figura III.19). En cuanto a los componentes mayoritarios, las muestras apropiadas se encuentran repartidas por toda España, pero sobre todo Cataluña, Aragón, Castilla y León, Castilla La Mancha, Andalucía y Galicia. De las 134 muestras, solo 65 cumplen las condiciones para la preparación de alimentos infantiles, lo que representa el 48,5% del total.



Figura III.18. Distribución de las AMN envasadas adecuadas para la preparación de alimentos infantiles

Respecto al cloruro, su concentración da lugar a la clasificación Stuyfzand (Stuyfzand, 1986, 1993), basada en 8 tipos de aguas, de las cuales solo se observaron 5 tipos entre las muestras analizadas (Tabla III.8).

Tabla III.8. Clasificación de las localizaciones de manantiales basados en la concentración de cloruro

Tipos principales	Cl⁻ (mg/L)	%	Nº de muestras
Muy oligohalina	< 5	29,6	39
Oligohalina	5 – 30	51,1	69
Dulce	30 - 150	15,6	21
Dulce-salobre	150 – 300	1,5	2
salobre	300 - 1000	2,2	3
Salada-salobre	1000-10000	0	0
Salada	10000-20000	0	0
Hiperhalina	>20000	0	0

Se puede observar que la mayoritaria es la “Oligohalina” (51,1%), seguida de la “Muy Oligohalina” (29,6%) y la “Dulce” (15,6%). La “Dulce-salobre” y la “Salobre” solo la presentan 5 muestras en total.

El tipo de agua “Oligohalina” se encuentra muy repartido por toda España pero sobre todo en Cataluña, Andalucía, Castilla La Mancha y Galicia, mientras que la “Muy Oligohalina” está por Castilla y León, Andalucía oriental y

Cataluña. El tipo de agua “Dulce” muy repartida por Aragón (Zaragoza) y Valencia (Castellón) seguida de Toledo. La “Dulce-salobre” y “Salobre” están distribuidas en Cataluña.

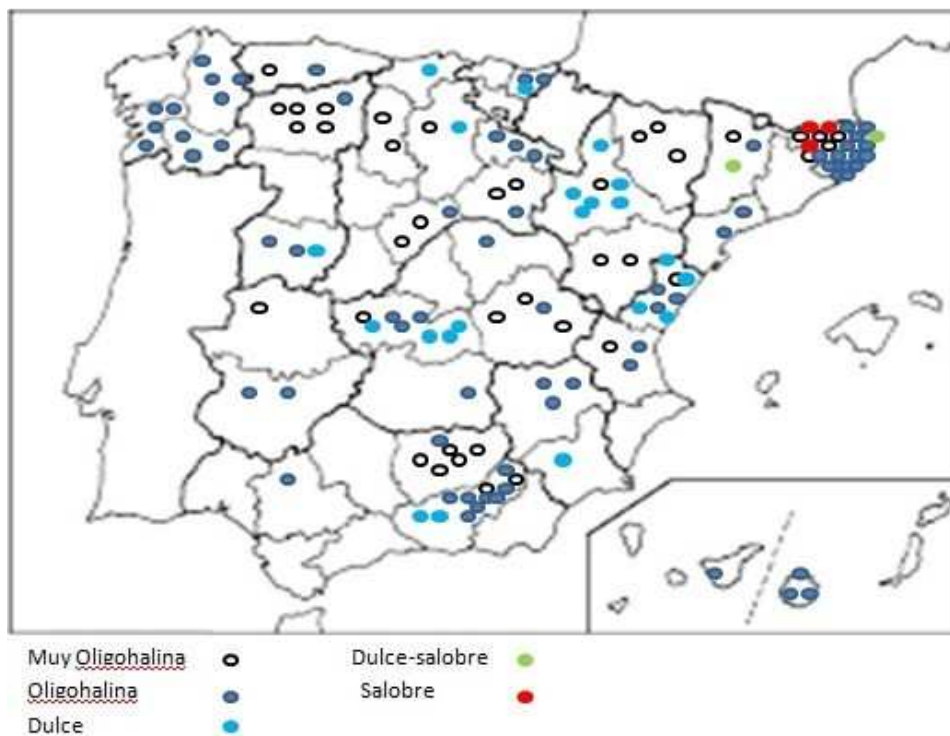
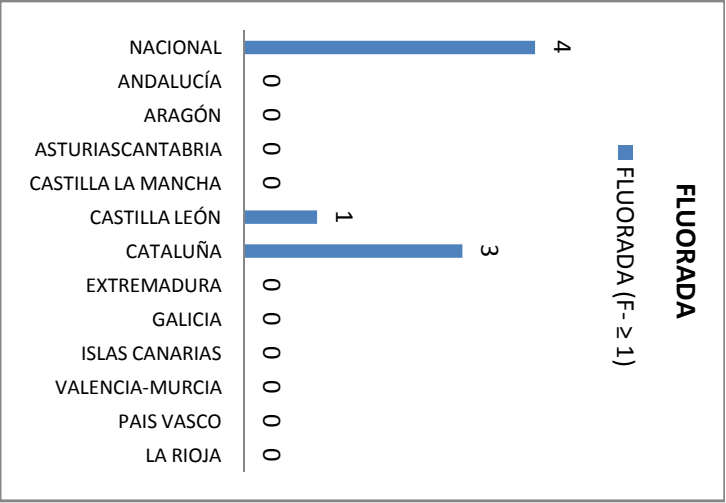
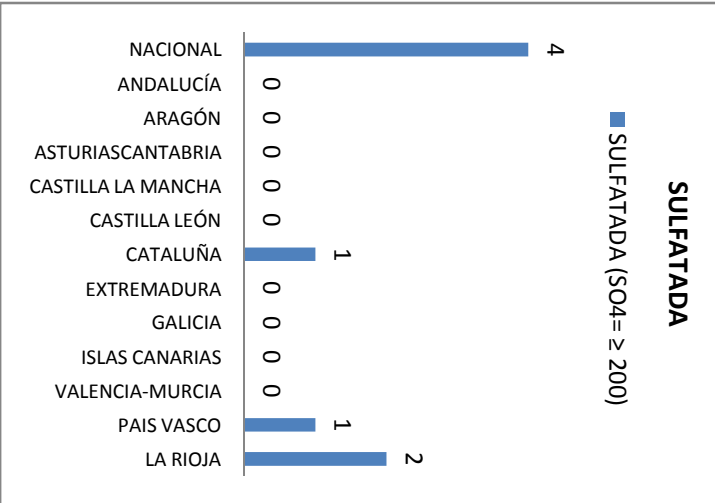
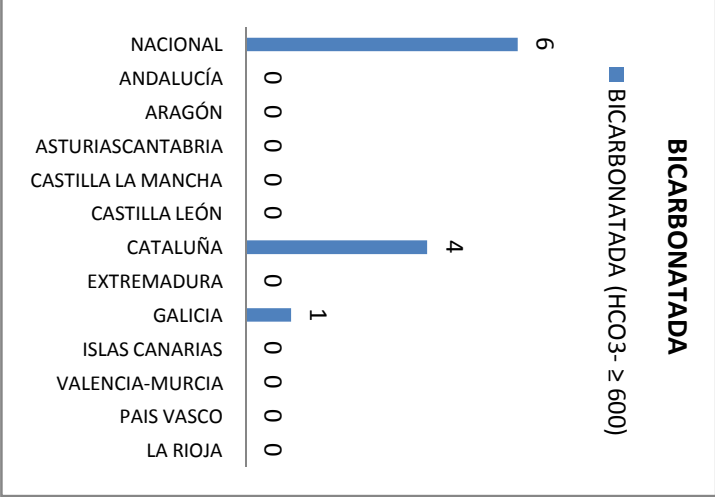


Figura III.19. Distribución de las AMNs envasadas basada en la concentración de cloruro (ver Tabla III.8)

Con respecto al estudio comparativo, se trata de comparar muestras que presentan algún tipo de mención de etiquetado según R.D. 1798/2010 respecto al nivel nacional y por comunidades.

Por cada tipo de menciones concretas, podemos realizar gráficas que relacionen el número de menciones por comunidad.



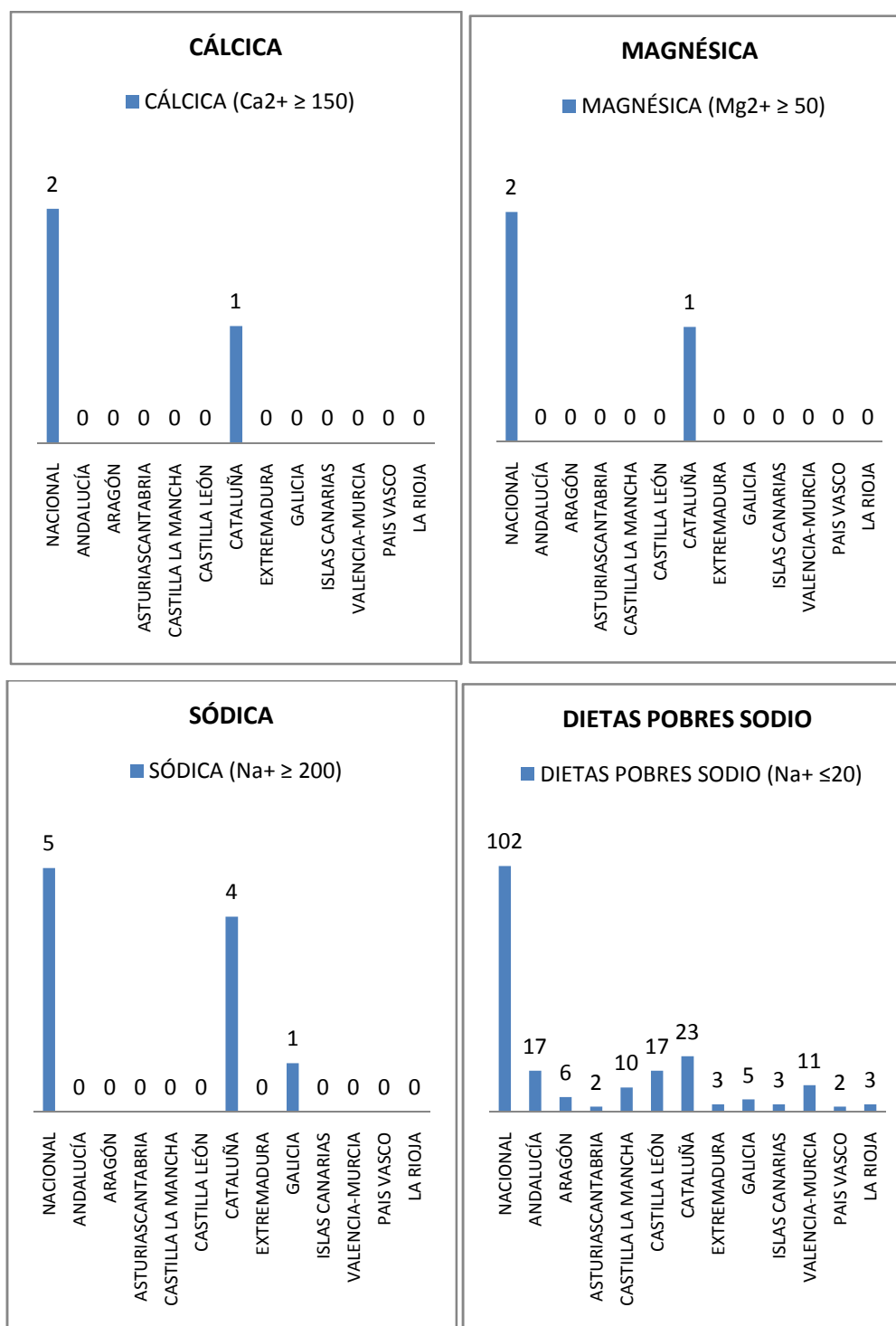
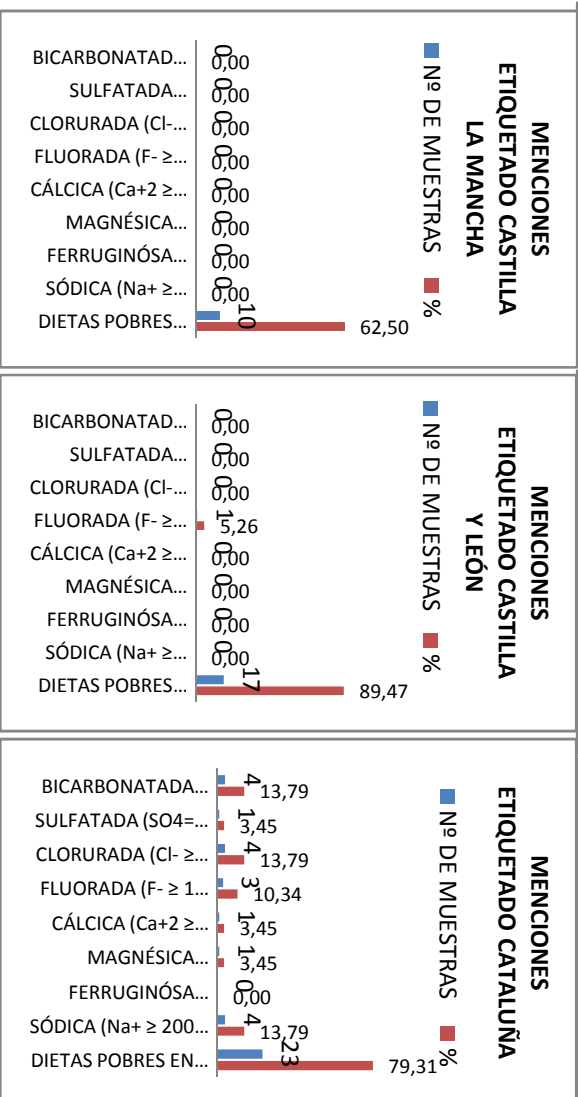
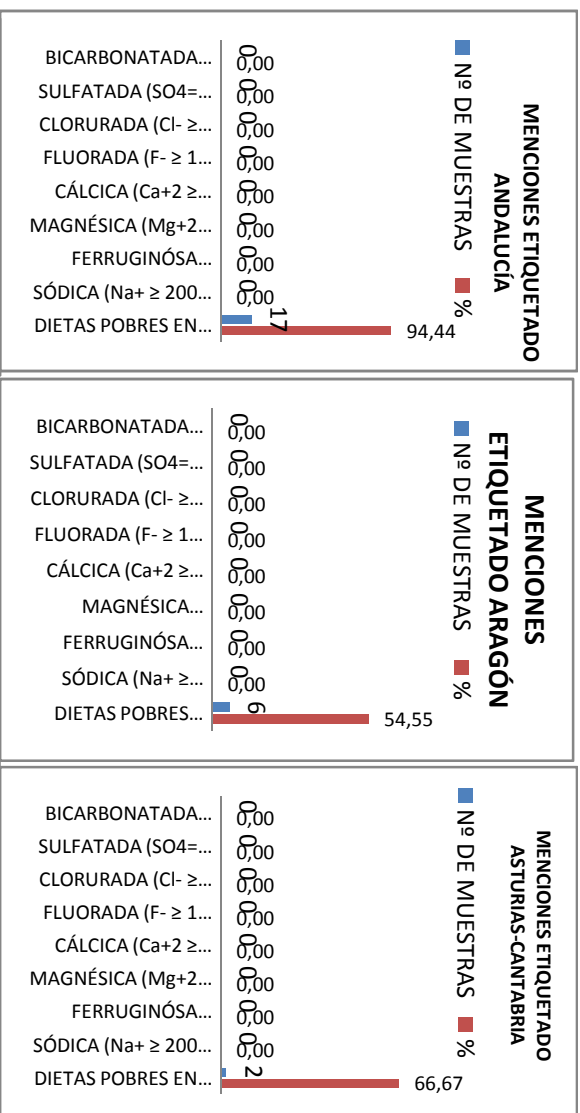


Figura III.20. Número de muestras por comunidades y nacional para cada tipo de menciones de etiquetado

Las menciones dietas pobres en sodio son las que están en todas las comunidades y en mayoría, siguiéndole las menciones bicarbonatada, clorurada, sódica y fluorada. En la mención bicarbonatada destaca Cataluña con 4 muestras, en la sulfatada La Rioja con 2 muestras, 1 en Cataluña y 1 en País Vasco. La mención clorurada tiene las 4 muestras en Cataluña, la fluorada

3 muestras en Cataluña y una en Castilla y León y la sódica 4 muestras en Cataluña y 1 en Galicia.

Por otra parte, al igual que en las clasificaciones anteriores, se han representado las graficas parciales para cada comunidad.



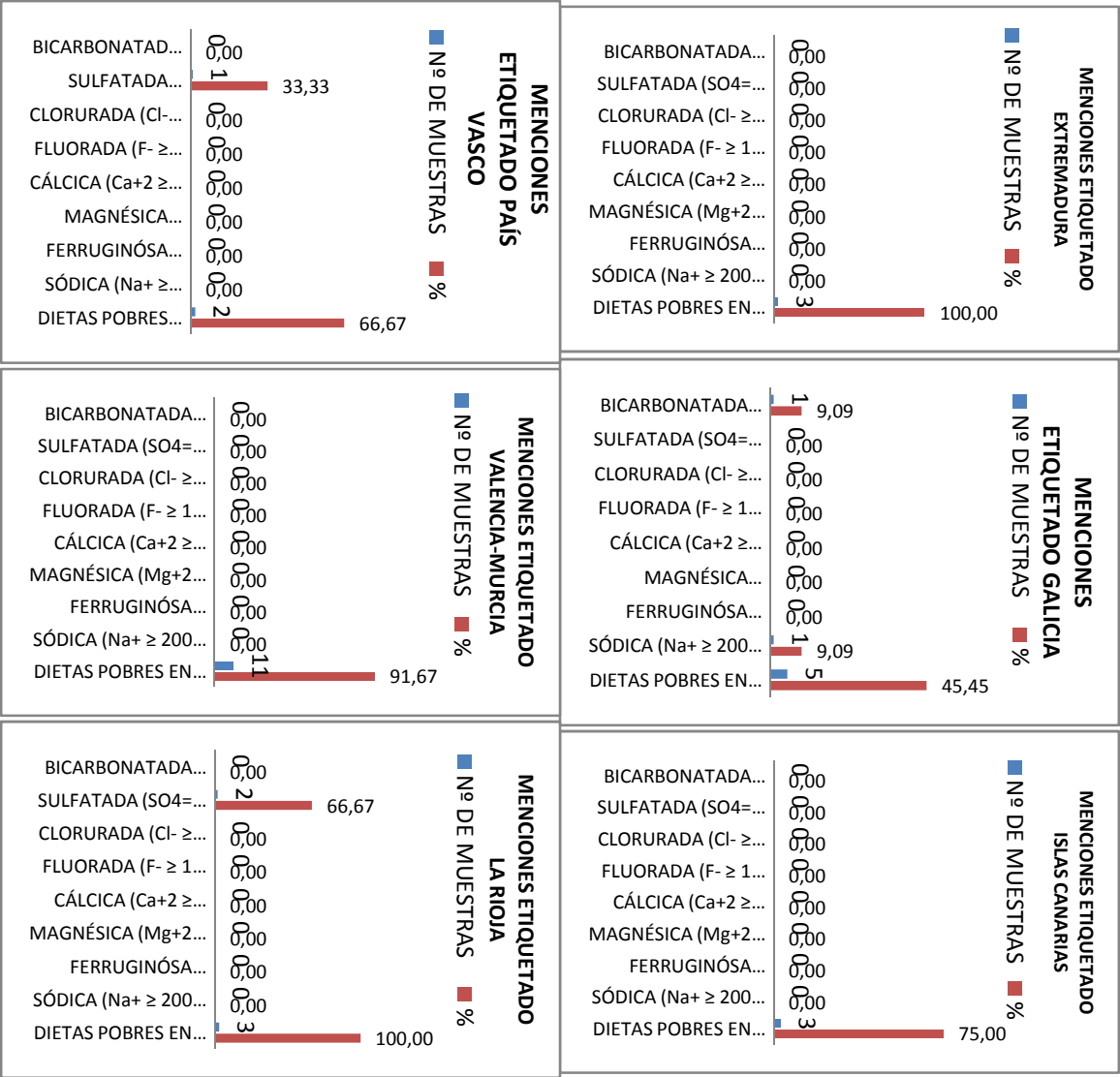


Figura III.21. menciones de etiquetado por comunidades

De las graficas anteriores podemos sacar estas conclusiones:

- Destaca la mención dietas pobres en sodio como la mayoritaria a nivel nacional y en todas las comunidades, destacando Cataluña con 23 muestras, Andalucía con 17 y Castilla y León con 17. El resto de comunidades o presenta pocas menciones o varias menciones pero en número pequeño.
- En la mayoría de las comunidades solo existen muestras de dietas pobres en sodio, salvo Cataluña (con todas las menciones), Castilla y León (con 2 menciones), Galicia (con 3 menciones), País Vasco (con 2 menciones) y La Rioja (con 2 menciones).

III.3.4. Facies Hidroquímica

III.3.4.1. Estudio global

En base a los diagramas de Piper, se pueden distinguir una serie de grupos de facies aniónica-catiónica general; sin embargo, primero vamos a ver la mineralización separada de aniones por una parte y cationes por otra, para que resulte más sencilla la catalogación de una facies hidroquímica general, lo que se ve muy bien en el diagrama de Piper triangular para aniones y otro para cationes, figuras III.22 y III.23.

En el diagrama de aniones destaca una acumulación de puntos en el triángulo de la izquierda indicando mayoría de bicarbonatada, muy pocos puntos en el triángulo superior indicativo de clorurada y solo dos puntos en el triángulo de la derecha, indicativo de sulfatada y 4 puntos en el triángulo central indicativo de facies mixtas.

En el diagrama de cationes se observa una gran acumulación de puntos en el triángulo de la izquierda y superior indicativos de cálcicas y sódico-potásicas, y muy pocos puntos en el triángulo de la derecha indicativo de pocas muestras magnésicas. Si existe un cierto aporte de puntos en el triángulo de facies mixtas.

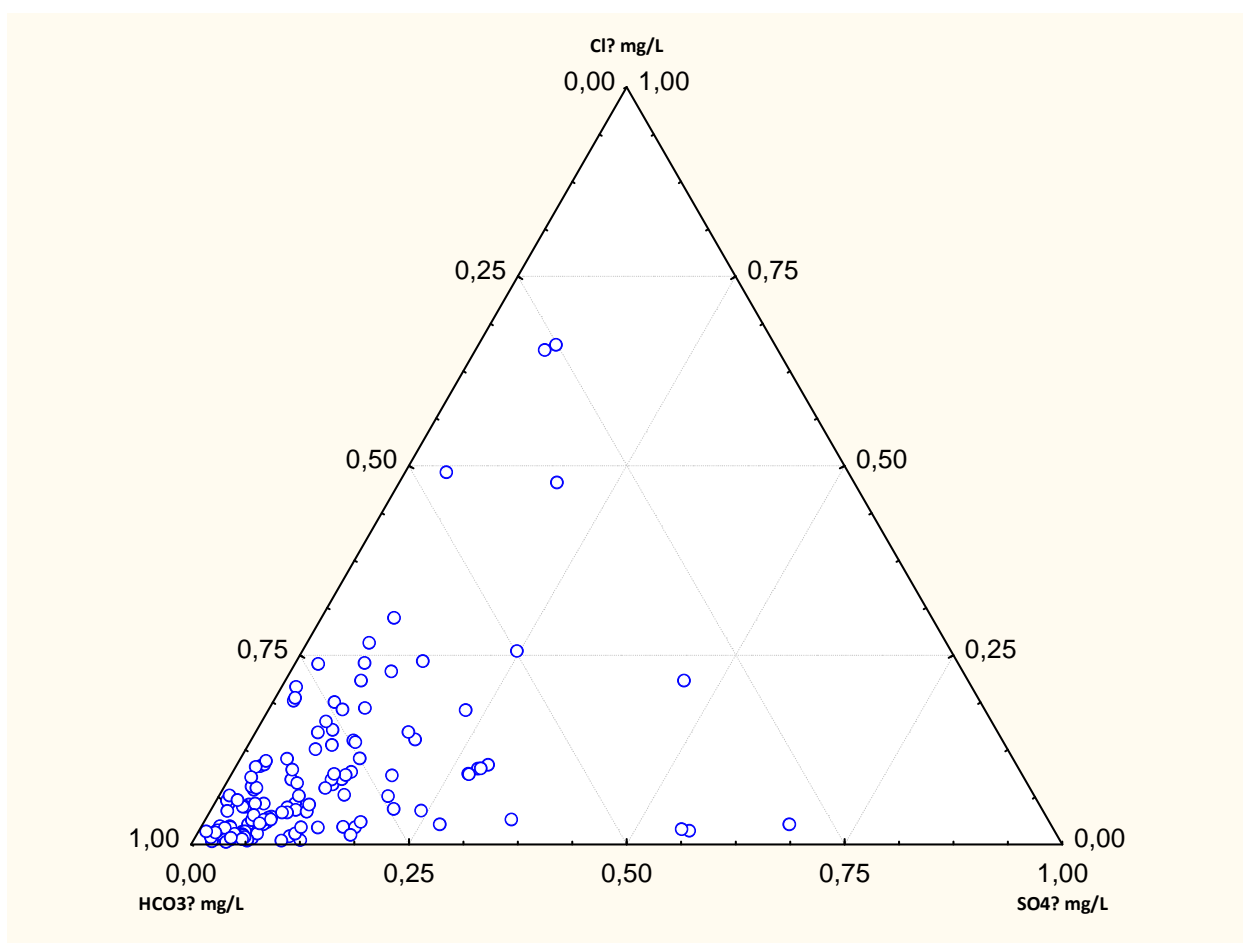
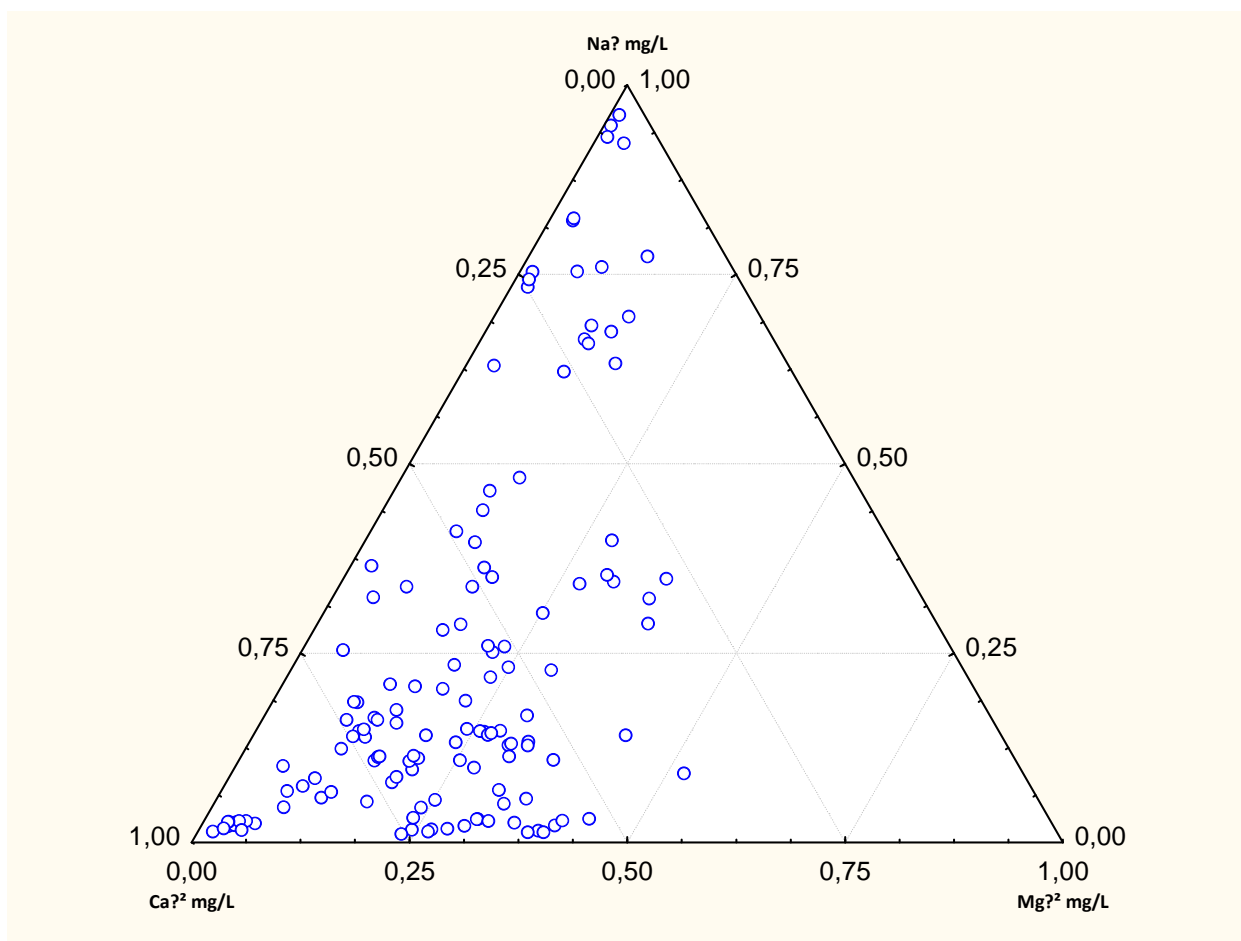


Figura III.22. Diagrama de Piper de aniones de las 134 muestras de A.M.N. envasadas de España



Figuras III.23. Diagrama de Piper de Cationes de las 134 muestras de AMNs envasadas de España

En las gráficas de la figura III.24 se presenta el número de muestras y porcentaje de la facies aniónica y catiónica. Se puede comprobar que la mayoría de las muestras son bicarbonatadas (79,1%), solo 4 muestras son cloruradas, 2 muestras son sulfatadas y 22 muestras son mixtas. En cuanto a los cationes, se puede observar que la mayoría son mixtas (67 muestras, el 50%), 44 muestras son cálcicas (32,8%), 19 muestras son sodico-potásicas y solo 4 muestras son magnésicas. En conjunto, se deduce de estos valores que las sales más comunes en estas AMNs son los bicarbonatos de calcio, seguidos de los cloruros sodico-potásicos y en último lugar los sulfatos magnésicos, pero destacando que hay muchas sales de facies mixtas, algo que se comprobará más adelante.

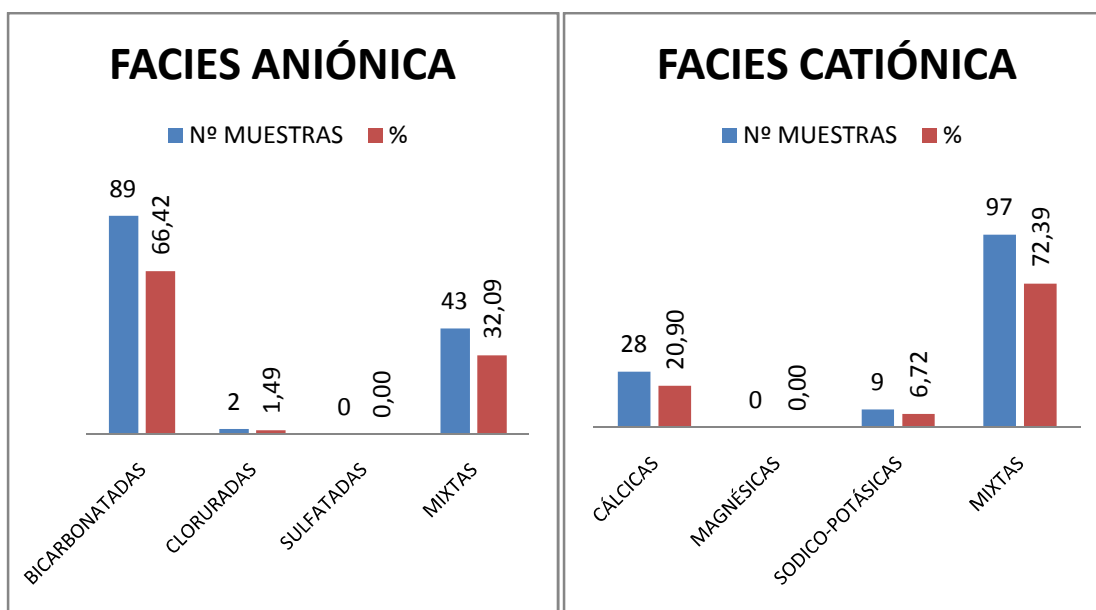


Figura III.24. Número de muestras y porcentaje de facies aniónica y catiónica

En esta figura se destaca a simple vista el número de muestras y su porcentaje en cuanto a su facies aniónica y catiónica, destacando cual es la sal más común.

En cuanto a la facies hidroquímica global, deducida en el diagrama de Piper romboidal representado en la figura III.25, destacamos como la mayoría de las muestras están sobre el rombo de la izquierda, indicando facies bicarbonatada cálcica magnésica, algunas muestras en el rombo superior indicando facies sulfatada clorurada cálcica magnésica, algunas muestras en el rombo inferior indicando facies bicarbonatada sódico-potásica y, por último, en el rombo de la derecha indicando facies sulfatada clorurada sódico-potásica.

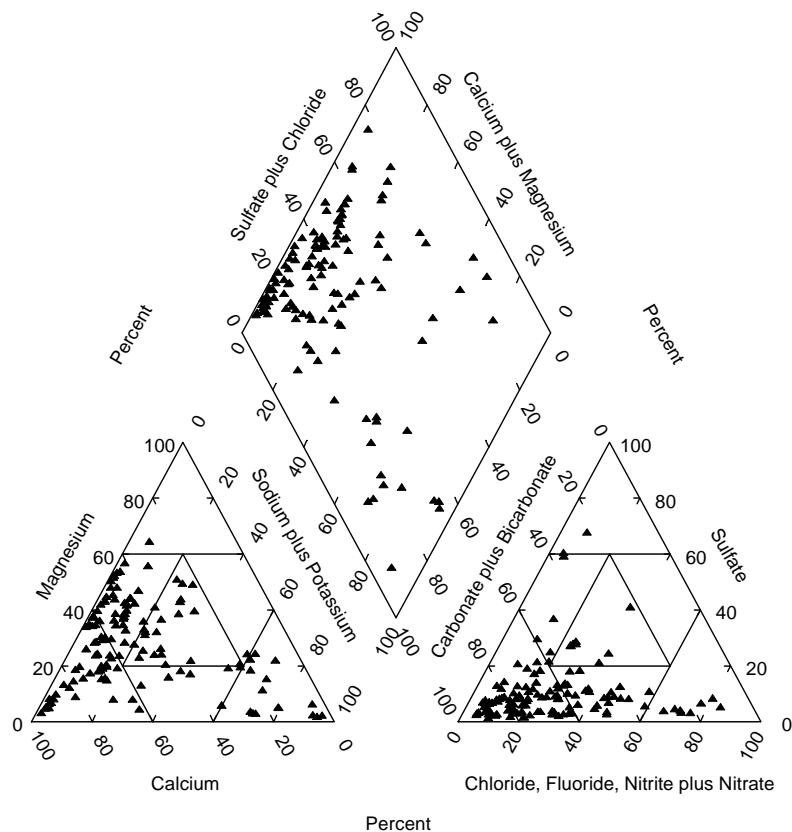


Figura III.25. Diagrama de Piper romboidal de la facies hidroquímica global de las 134 muestras de AMNs envasadas de España

En la siguiente tabla se resume los distintos grupos que se han representado en la figura III.25.

Tabla III.9 Número de muestras y porcentaje respecto a la facies hidroquímica global de las AMNs envasadas

FACIES HIDROQUÍMICA	Nº MUESTRAS	%
BICARBONATADA CÁLCICA	38	28,4
BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	43	32,1

FACIES HIDROQUÍMICA	Nº MUESTRAS	%
BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA SODICO-POTÁSICA	1	0,8
BICARBONATADA CÁLCICA SODICO-POTÁSICA	6	4,5
BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA	1	0,8
BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	0,8
BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	2	1,5
BICARBONATADA CLORURADA MAGNÉSICA	1	0,8
BICARBONATADA CLORURADA MAGNÉSICA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	0,8
BICARBONATADA CLORURADA MAGNÉSICA SODICO POTÁSICA	1	0,8
BICARBONATADA CLORURADA SODICO POTÁSICA	2	1,5
BICARBONATADA CLORURADA SODICO POTÁSICA CÁLCICA	1	0,8
BICARBONATADA MAGNÉSICA	3	2,24
BICARBONATADA MAGNÉSICA CÁLCICA	2	1,5
BICARBONATADA MAGNÉSICA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	0,8
BICARBONATADA SODICO-POTÁSICA	13	9,7
BICARBONATADA SODICO POTÁSICA CÁLCICA	1	0,8
BICARBONATADA SULFATADA CÁLCICA	2	1,5
BICARBONATADA SULFATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	5	3,7
BICARBONATADA SULFATADA SODICO POTÁSICA CÁLCICA	1	0,8
CLORURADA SODICO POTÁSICA	4	3
SULFATADA BICARBONATADA CÁLCICA	2	1,5
SULFATADA CÁLCICA	1	0,8

FACIES HIDROQUÍMICA	Nº MUESTRAS	%
SULFATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	0,8
TOTAL	134	100,0

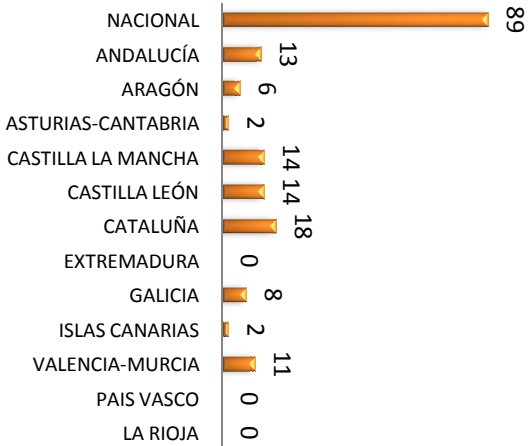
La mayoría de las AMNs envasadas (43 muestras) son de facies bicarbonatada cálcica magnésica (32,1%), seguidas de las bicarbonatada cálcica (28,4%) lo que nos indica que son las sales más comunes en las aguas subterráneas, sobre todo en los terrenos karsticos donde predominan las calizas o dolomías, muy frecuentes en España. 13 muestras son bicarbonatadas sodico-potásicas (9,7%) y 6 muestras son bicarbonatada cálcica sodico-potásicas (4,5%). Después tenemos las sales cloruradas sodico-potásicas (4 muestras el 3%), abundantes en terrenos salinos, donde las aguas subterráneas son saladas por atravesar rocas salinas. Por último tenemos las facies sulfatadas cálcicas, magnésicas (4 muestras) abundantes en los terrenos yesíferos. Por último destacamos una serie de facies mixtas (sales mezcladas, como bicarbonatada cálcica magnésica sodico-potásica, bicarbonatada clorurada cálcica, magnésica, sódico-potásica, etc.) que pertenecen a terrenos calizos y salinos, o calizos cercanos a salinos, cuyas aguas subterráneas disuelven los dos tipos de sales; o bien, bicarbonatadas sulfatadas cálcicas, magnésicas, sódico-potásicas (8 muestras), que, lógicamente, atraviesan terrenos calizos yesosos.

III.3.4.2. Estudio espacial

En el estudio comparativo entre nacional y comunidades para la facies hidroquímica se seguirá una sistemática similar a la seguida con las clasificaciones anteriores.

Con la gráfica de la figura III.26 podemos determinar, por una parte, para cada facies las comunidades que destacan en número de muestras.

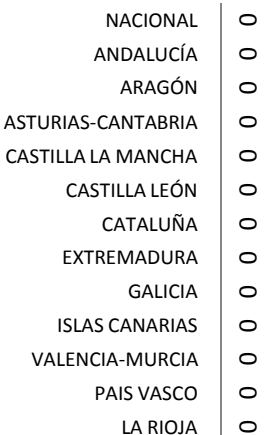
FACIES BICARBONATADA



FACIES CLORURADA



FACIES SULFATADA



FACIES MIXTA



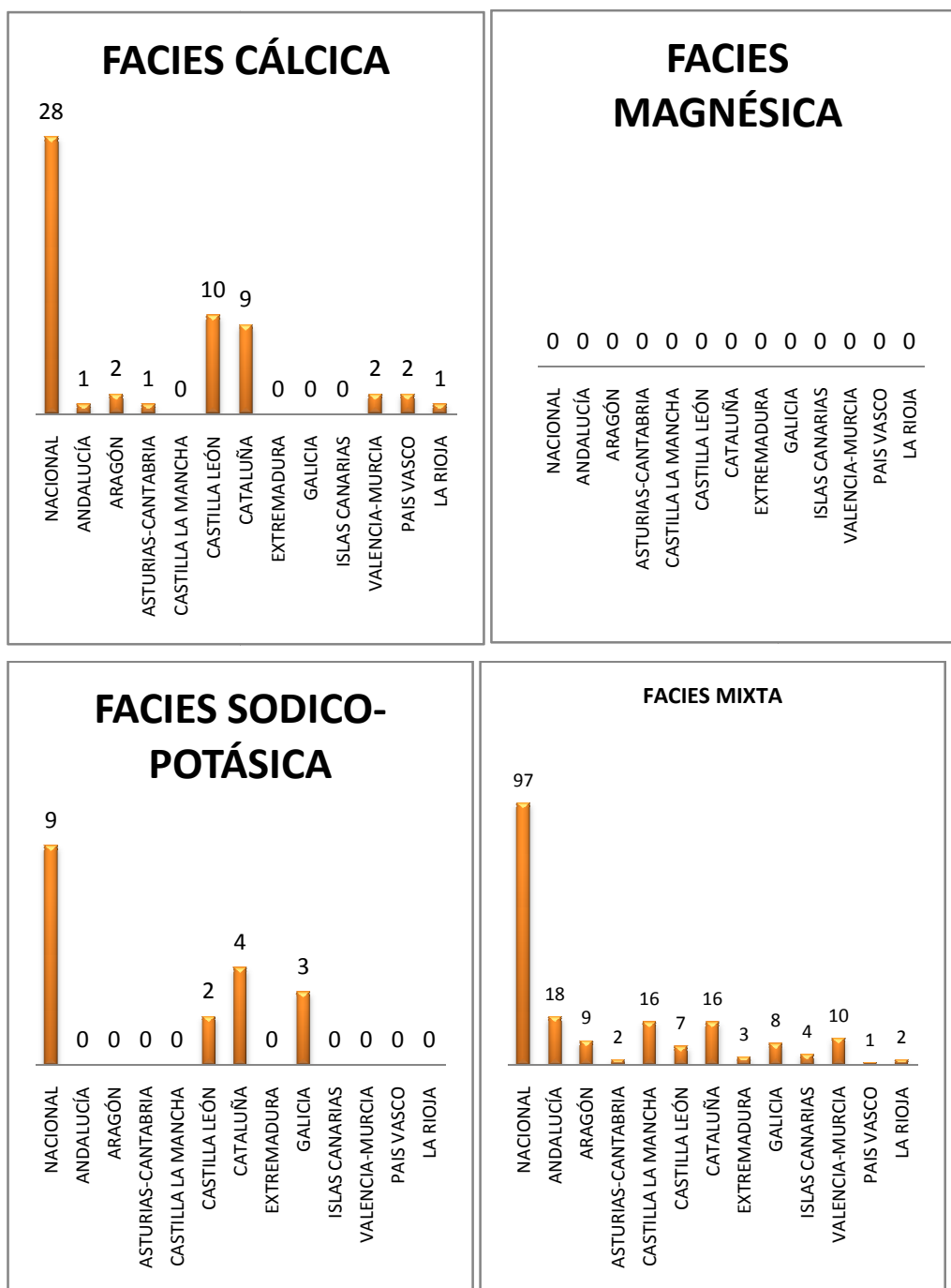


Figura III.26. Número de muestras por comunidades y nacional para cada tipo de facies hidroquímica.

Por otra parte, para cada comunidad la facies que destaca. Ambos se podrían representar gráficamente, presentando una visión global de conjunto y determinando a la vez la comparación entre comunidades. Podemos destacar de estas gráficas lo siguiente:

- La facies bicarbonatada está muy repartida por todas las comunidades salvo Extremadura y País Vasco que no presentan esta facies. Igual le ocurre a la facies mixta de aniones.
- La facies clorurada está en Galicia, Castilla y León y Extremadura.
- La facies sulfatada está en Cataluña y País Vasco.
- En la facies cálcica destacan Cataluña con 18 muestras y Castilla y León con 11 muestras, y el resto repartida por las comunidades salvo en Extremadura, Galicia e Islas Canarias que no existe esta facies.
- La facies magnésica solo existe en Castilla La Mancha, Extremadura y Valencia-Murcia y en la facies sodico-potásica destaca Galicia con 8 muestras y Cataluña con 4 muestras.
- La facies mixta respecto a cationes está muy repartida por todas las comunidades, destacando Andalucía con 16 muestras, Castilla La Mancha con 12, Aragón con 8, Cataluña y Valencia-Murcia con 7 cada una y Castilla y León con 6. El resto esta repartida por el resto de comunidades en cantidad pequeña, salvo la Rioja que no presenta esta facies.

Por otra parte, para cada comunidad la facies que destaca, presentando una visión global de conjunto y determinando a la vez la comparación entre comunidades.

Tabla III.10. Facies hidroquímica global de las distintas comunidades

FACIES HIDROQUÍMICA ANDALUCÍA	Nº DE MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA ARAGÓN	Nº DE MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA ASTURIASCANTABRIA	Nº DE MUESTRAS	%
BICARBONATADA CÁLCICA	2	10,53	BICARBONATADA CÁLCICA	3	27,27	BICARBONATADA CÁLCICA	1	33,33
BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	15	78,95	BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	3	27,27	BICARBONATADA MAGNÉSICA CÁLCICA	1	33,33
BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	5,26	BICARBONATADA MAGNÉSICA CÁLCICA	1	9,09	BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	33,33
BICARBONATADA SODICO- POTÁSICA	1	5,26	BICARBONATADA SULFATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	4	36,36			

FACIES HIDROQUÍMICA CASTILLA LA MANCHA	Nº DE MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA CASTILLA Y LEÓN	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA CATALUÑA	Nº MUESTRAS	%
BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	9	56,25	BICARBONATADA CÁLCICA	10	52,63	BICARBONATADA CÁLCICA	17	58,62
BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA SÓDICO POTÁSICA	1	6,25	BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	5	26,32	BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	2	6,90
BICARBONATADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	2	12,50	BICARBONATADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	5,26	BICARBONATADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	2	6,90
BICARBONATADA MAGNÉSICA	2	12,50	BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA	1	5,26	BICARBONATADA CLORURADA SODICO POTÁSICA	1	3,45
BICARBONATADA SODICO POTÁSICA	2	12,50	BICARBONATADA SODICO POTÁSICA	1	5,26	BICARBONATADA SODICO POTÁSICA	3	10,34
			CLORURADA SODICO POTÁSICA	1	5,26	BICARBONATADA SULFATADA CÁLCICA	1	3,45
						BICARBONATADA SULFATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	3,45
						BICARBONATADA SULFATADA SODICO POTÁSICA CÁLCICA	1	3,45
						SULFATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	3,45

FACIES HIDROQUÍMICA EXTREMADURA	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA GALICIA	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA CANARIAS	Nº MUESTRAS	%
BICARBONATADA CLORURADA MAGNÉSICA	1	33,33	BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	9,09	BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	1	25,00
FACIES HIDROQUÍMICA	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA	Nº MUESTRAS	%

EXTREMADURA			GALICIA			CANARIAS		
BICARBONATADA CLORURADA SODICO POTÁSICA CÁLCICA	1	33,33	BICARBONATADA CLORURADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	9,09	BICARBONATADA CLORURADA MAGNÉSICA SODICO POTÁSICA	1	25,00
CLORURADA SODICO POTÁSICA	1	33,33	BICARBONATADA SODICO POTÁSICA	6	54,55	BICARBONATADA CLORURADA SODICO POTÁSICA	1	25,00
			BICARBONATADA SODICO POTÁSICA CÁLCICA	1	9,09	BICARBONATADA MAGNÉSICA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	25,00
			CLORURADA SODICO POTÁSICA	2	18,18			

FACIES HIDROQUÍMICA PAÍS VASCO	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA VALENCIA- MURCIA	Nº MUESTRAS	%	FACIES HIDROQUÍMICA LA RIOJA	Nº MUESTRAS	%
BICARBONATADA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	33,33	BICARBONATADA CÁLCICA	4	33,33	BICARBONATADA CÁLCICA	1	33,33
BICARBONATADA SULFATADA CÁLCICA	1	33,33	BICARBONATADA CÁLCICA MAGNÉSICA	6	50,00	SULFATADA BICARBONATADA CÁLCICA	2	66,67
SULFATADA CÁLCICA	1	33,33	BICARBONATADA CLORURADA MAGNÉSICA CÁLCICA SODICO POTÁSICA	1	8,33			
			BICARBONATADA MAGNÉSICA	1	8,33			

- En Andalucía destaca la facies bicarbonatada cálcica magnésica con 15 muestras (79%) y la bicarbonatada cálcica con 2 muestras (10,5%); el resto son facies mixtas salvo la bicarbonatada sodico-potásica (1 muestra).
- En Aragón destacan las facies bicarbonatada cálcica y la bicarbonatada calcica magnésica con 3 muestras cada una (27,3%).

- En Asturias-Cantabria tenemos la bicarbonatada cálcica y la bicarbonatada calcica magnésica con 1 muestra cada una.
- En Castilla La Mancha el 56,3% son muestras de facies bicarbonatada cálcica magnésica, seguida con el 12,5% de muestras de facies bicarbonatada magnésica, bicarbonatada sodico-potásica y bicarbonatada cálcica sodico-potásica respectivamente o bicarbonatada sodico-potásica.
- Castilla y León destaca con 10 muestras de facies bicarbonatada cálcica y 5 muestras de facies bicarbonatada calcica magnésica y el resto son de facies mixta o clorurada sodico-potásica pero en cantidad pequeña.
- Cataluña presenta 17 muestras bicarbonatada cálcica (58,6%) y 3 muestras bicarbonatada sodico-potásica (10,3%), el resto son facies mixtas.
- Extremadura tiene una muestra clorurada sodico-potásica y una bicarbonatada clorurada magnésica y una mixta.
- En Galicia tenemos 6 muestras bicarbonatada sodico-potásica, 2 muestras clorurada sodico-potásicas y una bicarbonatada sodico-potásica; el resto son facies mixtas.
- Islas Canarias solo presentan facies mixta predominando la bicarbonatada en todas ellas.
- En el País Vasco existe una muestra sulfatada cálcica y otra bicarbonatada sulfatada cálcica.
- Valencia-Murcia se caracteriza por 4 muestras bicarbonatada cálcica (33,3%) y 6 muestras bicarbonatada cálcica magnésica (50%).
- La Rioja presenta 2 muestras sulfatada bicarbonatada cálcica y 1 muestra bicarbonatada cálcica.

III.4. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO HIDROQUÍMICO

Estudio estadístico:

1. Los valores máximo elevados de los datos analíticos solo se dan en el 8,2% de las muestras analizadas, que corresponden a muestras muy mineralizadas y de mineralización media y a muestras de mención sulfatadas y fluoradas.

2. Para la mayoría de los datos analíticos la mediana y el promedio son muy diferentes, por presentar valores extremos muy elevados, lo que hace que la media se desplace en esa dirección, mientras que la mediana no se ve afectada por las observaciones extremas al no depender de los valores que toma la variable sino del orden de las mismas. Es decir, la mediana es más representativa de los datos.
3. Se encontró una amplia gama de valores de parámetros generales y concentraciones de componentes mayoritarios en las muestras de AMNs envasadas. El pH, E_{redox} y rH tenían el rango más pequeño y la CE el rango más alto.
4. En base a los valores de la mediana de aniones y cationes mayoritarios, se puede comprobar la secuencia de Chebotarev para los datos (Chebotarev, I. I., 1955).
5. Todos los valores de nitritos están por debajo del VP para AMNs e incluso por debajo del VP para aguas de manantial (0,5 mg/L).
6. En general, la Comunidad de Extremadura presenta los valores mediana de parámetros generales y componentes mayoritarios más pequeños mientras que las comunidades de Aragón, Castilla La Mancha y Cataluña presentan los más altos.
7. A nivel nacional se observa que la mejor correlación corresponde a la pareja de variables $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$, seguido de Na^+ / K^+ . Las parejas $\text{SO}_4^{2-} / \text{Mg}^{2+}$, $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ tienen valores similares, correspondiendo a valores aceptables. A nivel de comunidades destacamos que la mayoría presenta valores de R buenos para todas las parejas de variables, superiores a 0,7.

Clasificaciones hidroquímicas:

8. el 86,6% de las muestras son de mineralización débil, es decir, la mayoría de las muestras son aguas de concentración de aniones y cationes muy diversos y más bien relativamente bajos. Solo un 8,2% son de mineralización muy débil, con concentraciones de aniones y cationes muy pequeñas e incluso con dureza menor de 50 mg/L de CaCO_3 , es decir, aguas blandas, siendo aguas muy apropiadas para los preparados alimenticios infantiles. La mineralización muy débil se da

fundamentalmente en el noroeste de España, en las comunidades de Castilla y León, Galicia y Extremadura, donde predomina, según el mapa de litología general, los terrenos silíceos y arcillosos, que generan acuíferos aislados y detríticos.

9. Casi el 68% de las muestras analizadas están catalogadas como aguas duras y muy duras, dureza entre 100 y 1000 mg/L de CaCO_3 , y solo el 32% como aguas blandas y algo duras, dureza entre menos de 50 y 100 mg/L de CaCO_3 . Se puede comprobar que el agua blanda está muy distribuida por el noroeste de España, al igual que la mineralización muy débil, hacia las comunidades de Castilla y León, Galicia y Extremadura.
10. Del total de muestras analizadas, 104 son de dietas pobres en sodio (77,6%) y del resto solo existen 27 menciones de etiquetado, de la que es mayoritaria la bicarbonatada seguidas de la sulfatada, clorurada y fluorada. La mayoría de las 27 menciones están en Cataluña.
11. Más del 79% de las muestras son de facies bicarbonatada, pero el 16,4% son de facies mixtas respecto al anión, y casi el 33% son de facies cálcica aunque el 50% son de facies mixtas respecto del catión. Esto implica que la mayoría de las muestras son de facies global bicarbonatada cálcica pero con un gran porcentaje de muestras de facies global mixta, por ejemplo La bicarbonatada cálcica magnésica (32%), la bicarbonatada sódico-potásica (9,7%), la bicarbonatada sulfatada cálcica magnésica (3,7%).
12. De la comparación entre unos trabajos sobre AMNs envasadas de Alemania (Birke et al., 2010), Italia (Naddeo et al., 2008), Europa (Bertoldi et Al., 2011) y España, sobre parámetros generales y componentes mayoritarios se dedujo lo siguiente:

Con respecto al LDM, primero destacar que los parámetros generales pH, CE y RS no presentan valor en ninguno de los trabajos. En general podemos afirmar que los datos de Alemania son más bajos que los nuestros mientras que los datos de Europa son más altos, a excepción de HCO_3^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y SiO_2 de Alemania y NO_3^- de Europa. Respecto a valores mínimo y máximo, se destaca que los datos de Alemania son similares en casi todos los parámetros, los de Italia hay

bastantes similitudes aunque sus máximo son mayores y los de Europa son similares los mínimo y mayores los máximo. Las medianas son mayores las de Alemania, Italia y Europa, que las de España, mientras que la relación máximo / mínimo, son similares en la mitad de los parámetros a los de Alemania, mayores los de Italia y Europa.

CAPÍTULO IV.

**ESTUDIO DE LOS NIVELES DE
OLIGOELEMENTOS PRESENTES EN LAS
AGUAS MINERALES NATURALES.
VALORACIÓN NUTRICIONAL DE MACRO Y
MICROCONSTITUYENTES.**

IV.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se realiza el estudio de los niveles de oligoelementos determinados en las AMNs envasadas estudiadas. Como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo I de la presente Memoria, estos oligoelementos son necesarios en el organismo al poseer propiedades favorables para la salud y están presentes en pequeñas concentraciones; sin embargo el consumo por encima de los VP del agua envasada puede tener efectos graves para la salud, ya que los niveles elevados de elementos esenciales o no esenciales pueden causar anormalidades morfológicas, la reducción del crecimiento, aumento de la mortalidad y los efectos mutagénicos en humanos (Edmunds y Smedley, 1996; Ebert, 2004). Estos oligoelementos, como hemos dicho anteriormente, tienen una biodisponibilidad buena por estar solubilizados (Fairweather-Tait, S.J., 1992).

Dada la gran cantidad de resultados obtenidos, y de manera similar a como se hizo en el capítulo anterior, con objeto de no alargar excesivamente la extensión del presente capítulo, se ha considerado conveniente incluir las tablas de resultados y de algunos estudios parciales en los Anexos de la presente Memoria, mostrándose en el presente capítulo solo los resultados de los distintos estudios globales y tratamientos realizados.

En el Anexo 9 (Tabla A9.1) se presentan los resultados correspondientes a los 24 oligoelementos analizados (Al, As, Sb, Ba, Be, B, Cd, Cs, Zn, Co, Cu, Cr, Sr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, Ti, Th, U y V) en las 132 marcas de AMNs envasadas estudiadas en el presente trabajo. Se incluye además una muestra de agua potable preparada y otra de agua potable de la red de la ciudad de Sevilla conseguida en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química.

Con objeto de poder realizar estudios particularizados y comparativos para las distintas comunidades autónomas, en las tablas del Anexo 10 se presentan los resultados agrupados para cada comunidad autónoma: A10.1 Andalucía, A10.2 Aragón, A10.3 Asturias-Cantabria, A10.4 Castilla la Mancha, A10.5 Castilla y León, A10.6 Cataluña, A10.7 Canarias, A10.8 Galicia, A10.9 Valencia-Murcia, A10.10. Extremadura, A10.11 País Vasco y A10.12 La Rioja.

En base a los resultados analíticos obtenidos se ha realizado en primer lugar un Análisis Estadístico de los mismos, el cual ha constado de una descripción estadística elemental. El estudio se ha realizado tanto a nivel global como a nivel espacial comparando los resultados obtenidos en las diferentes comunidades, cuyos datos analíticos están registrados en el Anexo 10. Tras la realización de los estudios estadísticos, se ha realizado un estudio de la valoración nutricional que aportan los distintos elementos considerando también los macroconstituyentes que se estudiaron en el capítulo anterior.

Para la discusión de los resultados se han tenido en cuenta las regulaciones legales existentes dictadas para evitar los riesgos para la salud que establecen los valores de las concentraciones máximas admisibles (valores paramétricos, VP) de ciertos oligoelementos en el agua potable y el agua mineral envasada. También se han tenido en cuenta normas de organismos internacionales como son la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) y la Unión Europea (EU). Estos valores nacionales e internacionales para los oligoelementos se comparan en la Tabla IV.1. Hay VP para los elementos que son esenciales y no tóxicos, pero no hay VP o directrices para los elementos para los que no se conoce papel biológico o para algunos que son extremadamente tóxicos, como es el caso de Ag, Br, Mo, Cr (IV) y U. En total son 9 elementos los que no presentan ningún VP según legislación nacional o internacional (Be, Cs, Co, Sr, Mo, Tl, Ti, Th y V). A veces hay grandes diferencias en los VP propuestos para los distintos países (por ejemplo, Pb y Al).

En la discusión de los resultados, en lo referente a la valoración nutricional, se han tenido en cuenta los valores de CDR (Cantidad Diaria Recomendada) establecidos en el capítulo I. Para los elementos a los que no se pueden asignar CDR, se asignan IDDSAE (Ingesta Diaria Dietética Segura y Adecuada Estimada), que es un intervalo de magnitudes entre un mínimo y un máximo, que aseguran la cobertura de las necesidades del organismo y, al mismo tiempo, limitan el riesgo de una ingesta excesiva que podría poseer riesgos de toxicidad (Cu, Mn, Cr).

Tabla IV.1 Valores paramétricos para concentraciones de oligoelementos en el AMN envasada y Agua Potable, establecidos por diferentes países europeos, la Unión Europea, la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

OLIGO-ELEMENTO (µg/L)	ESPAÑA (2003)		ALEMANIA (2006)		EU (2003)		AUSTRIA (2006)	FRANCIA (2007)	ITALIA (2003)	HOLANDA (2007)	REINO UNIDO I(2006)	US EPA (2009)	OMS (2008)	RUSIA (2006)
	AMN RD 1798/2010	AGUA POTABLE RD140/2003	AMN (MTVO, 1984, 2006)	AGUA POTABLE (TVO, 2001)	AMN (2003/40/EC)	AGUA POTABLE (1998/83/EC)	AMN	AMN	AMN	AMN	AMN	AGUA POTABLE	AGUA POTABLE	AGUA POTABLE
Al	200 ¹⁾	200 ¹⁾		200 ¹⁾		200 ¹⁾						50-200 ⁴⁾	200 ⁵⁾	500
As	10	10	10	10	10	10						10	10	50
Sb	5	5	5 ²⁾	5	5 ²⁾	5						6	20	
Ba	1000		1000		1000		1000	1000	1000	1000	1000	2000	700	
Be														
B	1000	1000	30,000 ³⁾	1000					5000				500	500
Cd	5	5	3	5	3	5	3	3	3	3	3	5	3	1
Cs														
Zn												5000	3000 ⁹⁾	30
Co														
Cu	1000	2000	1000	2000	1000	2000	1000	1000	1000	1000	1000	1300	2000	1000
Cr	50	50	50	50	50	50						100	50	50
Sr														
Fe	200 ¹⁾	200 ¹⁾		200 ¹⁾		200 ¹⁾						300 ⁴⁾		300
Mn	50 ¹⁾	50 ¹⁾	500	50 ¹⁾	500	50 ¹⁾	500	500	500	500	500	50 ⁴⁾	400	100

OLIGO-ELEMENTO (µg/L)	ESPAÑA (2003)		ALEMANIA (2006)		EU (2003)		AUSTRIA (2006)	FRANCIA (2007)	ITALIA (2003)	HOLANDA (2007)	REINO UNIDO I(2006)	US EPA (2009)	OMS (2008)	RUSIA (2006)
	AMN RD 1798/2010	AGUA POTABLE RD140/2003	AMN (MTVO, 1984, 2006)	AGUA POTABLE (TVO, 2001)	AMN (2003/40/EC)	AGUA POTABLE (1998/83/EC)	AMN	AMN	AMN	AMN	AMN	AGUA POTABLE	AGUA POTABLE	AGUA POTABLE
Mo														
Ni	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		70	100
Pb	10	10	10	25 ⁶⁾	10	25 ⁶⁾	10	10	10	10	10	15	10	30
Se	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	10	
Tl														
Ti														
Th														
U			2 ⁷⁾ , 10 ⁸⁾	10 ⁸⁾								30	15	
V														

VP=valores paramétricos; US EPA=Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos; OMS=Organización Mundial de la Salud; EU=Unión Europea.

1 Parámetros indicadores; 2) Este valor es el límite en el tiempo de embotellado; Hay un “límite de migración” de 40 µg Sb/L para tener en cuenta el potencial de la migración a partir de botellas de plástico PET; 3) Boratos; 4) Estándar secundario; 5) Valor de referencia, no es jurídicamente vinculante; 6) 10 µg/L desde 2013; 7) Límite legal para la preparación de alimentos infantiles; 8) Valor de referencia propuesto por UBA para Uranio- no es jurídicamente vinculante; 9) Grandes instalaciones para el tratamiento de agua.

[illegible]

ANÁLISIS ESTADÍSTICO	Sr	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Ti	Ti	Th	U	V
MÁXIMO	3942	625	431,1	13,48	13,98	3,621	22,02	3,814	11,32	2,398	200	65,93
MÍNIMO	4,415	0,5	0,035	0,047	0,126	0,135	0,463	0,045	0,426	0,067	0,053	0,086
RANGO	3938	624,5	431,1	13,43	13,85	3,486	21,56	3,769	10,89	2,331	199,9	65,84
MEDIANA	127,7	4,692	0,154	0,141	1,936	0,135	0,463	0,045	1,047	0,067	0,583	0,086
PROMEDIO	345,7	54,28	7,635	1,038	3,013	0,183	0,978	0,091	2,117	0,09	6,331	2,551
DESVEST	637,4	95,7	44,19	2,434	3,868	0,343	2,126	0,34	2,492	0,204	27,27	7,796
VARIANZA	4E+05	9159	1953	5,922	14,96	0,117	4,52	0,115	6,213	0,042	743,7	60,78
COEF.VAR.	1,844	1,763	5,788	2,345	1,284	1,877	2,174	3,751	1,178	2,269	4,307	3,057

De los datos anteriores se deduce que la dispersión es muy grande en todas las concentraciones de oligoelementos, de manera que el rango es muy elevado y por ello no conviene tomar el valor de la media como representativa; en cambio el valor de la mediana podría ser un parámetro de interés para representar los datos (aunque sus valores sean muy diferentes de la media), pues ante el cambio de algunos datos no cambia mucho dicha mediana. Se aprecia, a veces, que existen valores extremos grandes respecto de los demás que distorsionan el conjunto de datos, de manera que al eliminarlos, la mediana resultante varía poco, pero es más representativa.

Para una mejor discusión de los resultados y poder determinar cuáles son los que poseen mayores concentraciones, se han representado las medianas de todos los elementos a nivel nacional.

Se puede observar que los oligoelementos mayoritarios en concentración son el Sr, B, Ba, Fe, Al, Cr, Ni, Zn, Ti, U y Se. Los demás están en concentraciones mucho más pequeñas, la mayoría por debajo del LDM.

A continuación se exponen algunas conclusiones individuales para cada uno de los oligoelementos:

- El Al, que ocupa el tercer lugar en orden de abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, presenta para las AMN envasadas una mediana de 2,597 µg/l, estando el valor máximo en 96,04 µg/l y el mínimo en 0,409 µg/l, de ahí la dispersión tan grande, siendo el Valor Paramétrico (VP) de los parámetros

indicadores, según R.D. 1798/2010, de 200 µg/l. Existen dos muestras con valores extremo grandes, la 49 (96,04 µg/L) y 56 (81,75 µg/L), muy separados del resto de datos. Si los eliminamos, resulta una mediana con valor de 2,521, muy similar a la anterior, sin embargo el intervalo está ahora entre (49,57 - 0,409), mucho menor que antes. Hay 27 muestras con valores por debajo de su LDM, que representa el 20% del total de muestras.

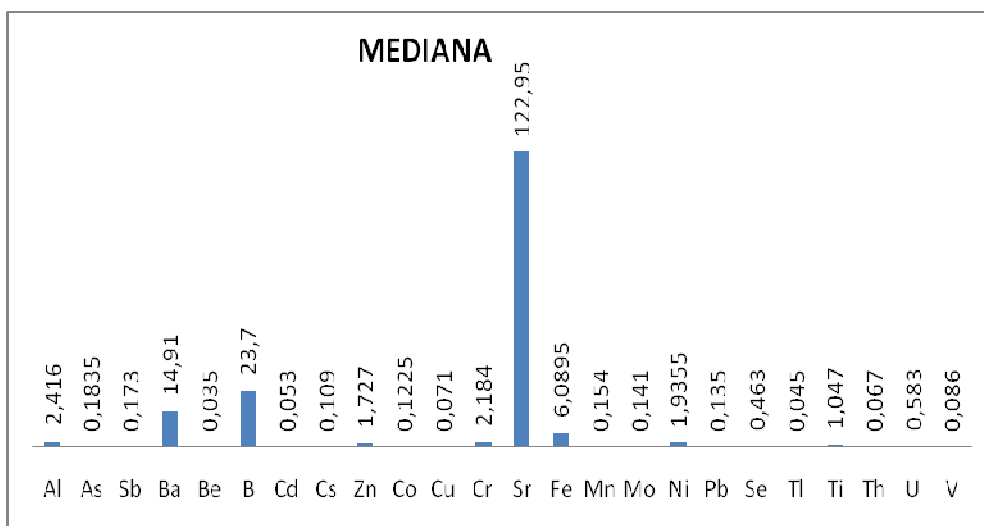


Figura IV.1. Representación gráfica de las medianas de los oligoelementos a nivel nacional

Las concentraciones de Al observadas en este estudio (mediana= 2,60 µg/L) fueron relativamente más bajas que los valores registrados por Bertoldi et al., (2010) (mediana=5,78 µg/L) y mucho más bajas que las registradas por Naddeo et al. (2008) para las aguas italianas (mediana = 254 µg/L). La segunda concentración más alta observada por Bertoldi et al, (2010) fue en un agua italiana (274 µg/L), aunque mucho más alta que el máximo registrado por nosotros (96,04 µg/L).

Se encuentra que cantidades significativas de Al pueden ser lixiviados a partir de los envases de vidrio, como se puede observar en la Tabla IV.3, aunque nunca se sobrepasa el VP:

Tabla IV.3. Relación de valores de Al en envases de vidrio y PET

MUESTRAS VIDRIO-PET/VALORES Al	Al (vidrio)	Al (PET)
AQUADOMUS vidrio	4,405	
CABREIROÁ SIN GAS PET		1,498
CABREIROÁ Carbónica Natural vidrio	8,304	
CORTES gas vidrio	8,661	
FONTDOR PET		81,75
FONTDOR VIDRIO	0,409	
LANJARÓN SPORT SALUD		3,582
LANJARÓN - FONTEFORTE GAS vidrio	16,78	
MONTE PINOS		4,311
MONTE PINOS gas		4,849
MONTE PINOS GAS VIDRIO	4,066	
PEÑACLARA		2,617
PEÑACLARA con gas vidrio	5,586	
PINEO vidrio	3,907	
SAN NARCISO con gas vidrio	19,9	
VICHY CATALAN con gas vidrio	0,409	
VILAJUIGA gas vidrio	49,57	
VILAS DEL TURBÓN PET		10,37

- El As que se mide es arsénico total, estando su VP en 10 µg/L, y la mediana se calcula en 0,184 µg/L, similar a la registrada por Birke et al., (2010) (0,190 µg/L), estando el máximo en 7,981 µg/L, por debajo del VP y el mínimo en 0,125 µg/L su LDM, similar al registrado por Naddeo et al., 2008), por lo tanto todos los datos se hallan en un intervalo (7,981- 0,125) µg/L, algo más bajos que los registrados por Birke et al., (2010) y Rosborg et al., (2005). Como hay 5 muestras con valor extremo muy grande, mayores de 6 µg/L, si las eliminamos no redonda en la mediana, 0,17 µg/L, siendo su nuevo intervalo (5,698 - 0,125); son 57 muestras las que están por debajo de su LDM, lo que representa el 42,5% del total de muestras.
- El Sb, con VP 5,0 µg/L, presenta una mediana de 0,174 µg/L, con máximo en 9,198 µg/L y mínimo el LDM 0,048 µg/L, por lo que el intervalo está en (9,198 - 0,048), muy grande. La muestra 89 presenta un valor de 9,198, único extremo tan grande y por encima del VP, por lo que eliminado, los datos estadísticos

cambian, pues la mediana es 0,173, similar a la anterior, y el intervalo es (3,807 - 0,048), muy parecido al registrado por Birke et al., (2010) pero más altos que los registrados por Rosborg et al., (2005) y Soupioni et al., (2006). Se demuestra que el Sb puede ser lixiviado de botellas PET, según la tabla IV.4, aunque nunca se supera el VP. Hay 17 datos por debajo del LDM, el 12,7% del total de muestras.

Tabla IV.4. Relación de valores de Sb en envases de vidrio y PET

MUESTRAS VIDRIO-PET/VALORES Sb	Sb (vidrio)	Sb (PET)
AQUADOMUS vidrio	0,048	
CABREIROÁ SIN GAS PET		0,401
CABREIROÁ Carbónica Natural vidrio	0,048	
CORTES gas vidrio	0,275	
FONTDOR PET		0,178
FONTDOR VIDRIO	0,048	
LANJARÓN SIN GAS SALUD PET		0,356
LANJARÓN - FONTEFORTE GAS vidrio	0,048	
MONTE PINOS PET		0,097
MONTE PINOS GAS PET		0,048
MONTE PINOS GAS VIDRIO	0,048	
PEÑACLARA PET		0,112
PEÑACLARA gas vidrio	0,048	
PINEO vidrio	0,048	
SAN NARCISO gas vidrio	0,07	
VICHY CATALAN con gas vidrio	0,106	
VILAJUIGA gas vidrio	0,048	
VILAS DEL TURBÓN PET		0,126

- El Ba tiene un VP de 1000 µg/L, un LDM de 0,083 µg/L y 7 muestras por debajo de éste, 5,2%; presenta una mediana de 14,91 µg/L, siendo su máximo de 693,2 µg/L y un mínimo de 0,083 µg/L, siendo el intervalo de (693,2 - 0,083), excesivamente grande. Este contenido, en cuanto a mediana y valores máximos, es más bajo que los de Bertoldi et al, (2010) (30 y 1873 µg/L) y más altos que los de Rosborg et al, (2005) (27,1 y 63,4 µg/L). Hay 5 muestras con valores extremos, las muestras 12 (693,2 µg/L), 26 (517 µg/L), 94 (601,7 µg/L), 95 (575,1 µg/L) y 130 (453,8 µg/L), que eliminadas nos resulta una mediana de 13,85 µg/L, y un intervalo mucho más pequeño, (378,9 - 0,083) µg/L, aunque muy disperso aun.

- Debido a la muy baja solubilidad de los compuestos de Be, está presente en las aguas subterráneas sólo en concentraciones extremadamente bajas de menos de 0,001 µg/L (Hem, 1992). Su solubilidad, sin embargo, aumenta con la disminución del pH. Un valor mediana de < 0.5 µg/L de Be (<0.5 a 3,7 µg/L de Be) se ha determinado para agua superficial en Alemania (Birke et al., 2006). En las salmueras está presente principalmente en complejos con concentraciones de 0,02-0,2 µg/L de Be (Collins, 1975). En el agua subterránea en profundidad, ha sido observado en concentraciones tan altas como 200 µg/L de Be. El berilio está presente en el humo de carbón, que se deposita en forma de partículas en húmedo y seco. La lixiviación de las cenizas de carbón en los vertederos puede ser una fuente de entrada en las aguas subterráneas. Desafortunadamente, el berilio es uno de los metales más tóxicos conocidos. Aunque no es tóxico por ingestión, la inhalación de Be puede causar una enfermedad aguda, traqueobronquitis / neumonía en altas concentraciones, e incluso en concentraciones muy bajas se puede desarrollar una granulomatosis crónica de hipersensibilidad. El Berilio puede también causar reacciones tóxicas e hipersensibles en la piel (Rossmann, 2000).

El Be no presenta VP según nuestra legislación, tiene un LDM de 0,035 y 116 muestras por debajo de éste, el 86,6%; presenta una mediana de 0,035 (el LDM), no representativo en este caso, y solo 18 muestras tienen valor, las muestras 11, 20, 27, 29, 30, 31, 33, 36, 52, 59, 63, 77, 80, 81, 82, 89, 123 y 130, cuyos valores están en el intervalo (0,038 – 7,431 µg/L) similar al encontrado en AMN envasadas de un trabajo de Alemania, cuyo intervalo oscila entre 0,001 y 7,30 µg/L, que desarrolla también valores sobre aguas potables en un intervalo que oscila entre 0,001 y 0,2 µg/L (Birke et al., 2010). Las muestras de agua potable de otras partes de Europa también muestran un valor mediana muy bajo similar a los de Alemania. No hay Normas de agua definidas para Be en agua potable y mineral en la UE o en España. El límite en Rusia (Fiedler y Rösler, 1993), Serbia y Ucrania es 0,2 µg/L para el agua potable; en los EE.UU., la EPA ha establecido un límite de 4,0 µg/L, aunque no son jurídicamente vinculantes. Hay una muestra que supera el límite de la EPA (Castilla y León, en concreto de Zamora) y tres muestras que superan el límite de Rusia (Galicia, Castilla y León y Cataluña).

- El B está presente normalmente en las aguas subterráneas en concentraciones de solo unos 10 – 100 µg/L. Las concentraciones elevadas pueden indicar contaminación antropogénica debido a la multitud de usos de los compuestos del boro en la industria y el hogar (producción de vidrio, detergentes, blanqueadores, conservantes de madera, fertilizantes, herbicidas, astringentes, antisépticos, absorbentes de neutrones en reactores nucleares). Sin embargo concentraciones de boro de hasta 100 mg/L se conocen por estar presente en el agua mineral y termal como es el caso del muy soluble ácido orto-bórico (H_3BO_3) (Senften, 1971). Las más altas concentraciones de boro conocidas se encuentran en el agua de formación altamente salina de los pozos petrolíferos (hasta 310 mg/L; Michel, 1997). El boro en la forma de H_3BO_3 es un oligoelemento esencial para las plantas, pero no es de importancia para la vida animal. Para el hombre la principal fuente de consumo de boro es el vino. Está distribuido por todo el cuerpo y se excreta por los riñones (Ebert, 2004).

El B tiene un VP de 1000 µg/l, con LDM de 0,825 µg/l y solo 8 muestras por debajo de su LDM, 6%; su mediana es de 23,7 µg/L. Su máximo es de 1285 µg/L y su mínimo de 0,825 µg/L (el LDM), estando el intervalo entre (1285- 0,825), muy grande, cantidades que fueron congruentes con el rango registrado por Rosborg et al. (2005) (<1 – 851), aunque más bajos que los valores máximo registrados por Misund et al (1999) (10096 µg/L), Bertoldi et al (2010) (5313 µg/L) y Naddeo et al. (2008) (5020 µg/L). Hay 3 muestras extremas, la 31 (1285 µg/L), la 52 (931,1 µg/L) y la 59 (1026 µg/L), que eliminadas nos resulta una mediana de 22,99 µg/L y un intervalo de (511- 0,825), mucho más pequeño. Las concentraciones de boro en agua mineral y "medicinal" por encima de 10 mg/L no son normalmente observadas. De las 134 muestras de AMNs envasadas, solamente 4 tenían concentraciones de boro por encima del VP de la OMS de 500 µg/L y solo 2 tenían concentraciones por encima del VP de Alemania y de la Unión Europea de 1000 µg/L para agua potable (Tablas IV.1 y IV.2). Sin embargo el VP de Alemania de 30000 µg/L de borato (5500 µg/L de boro) para el AMN no es superado (Tabla IV.2).

- El Cd tiene VP de 5,0 µg/l, un LDM de 0,053 µg/L y 131 muestras por debajo de éste, 98%; La mediana coincide con el LDM. Los únicos valores son de las muestras 14 (0,081 µg/L), 20 (0,117 µg/L) y 109 (3,61 µg/L), niveles que sin embargo están por debajo del límite legal fijado por la Comunidad Europea (3 µg/L) salvo la muestra 109 un poco por encima. Naddeo et al. (2008) registraron concentraciones de hasta 2 µg/L para muestras italianas. Otros autores hallaron niveles máximos de hasta 0,21 µg/L (Misund et al., 1999; Rosborg et al., 2005; Karamanis et al., 2007).
- El Cs no presenta VP en nuestra legislación, su LDM es de 0,045 µg/L y hay 42 muestras por debajo de éste, un 31,3%; su máximo es 299,5 µg/L y su mínimo 0,045 µg/L, ligeramente más bajos que los registrados por Bertoldi et al., (2010), y los valores mediana mayores que el registrado en la literatura (0,02 – 0,029 µg/L) así como el nivel máximo (32,5 – 36,4 µg/L); Misund et al. (1999) Rosborg et al. (2005). La mediana está en 0,1045 µg/L. Existen 2 muestras con valores extremos, la 30 (256,7 µg/L) y 31 (299,5 µg/L), que eliminadas resulta una mediana de 0,1015 µg/L y un intervalo de (127 - 0,045), más pequeño.
- El Zn y el Cu son elementos esenciales y beneficiosos para el crecimiento humano. El Zn no posee VP según nuestra legislación, con LDM de 0,696 µg/L y 61 muestras por debajo de su LDM, 45,5%; tiene un máximo de 576,7 µg/L y mínimo de 0,696 µg/L y su mediana es 1,754 µg/L. Solo hay un valor extremo, la muestra 91 (576,7 µg/L), que eliminada nos resulta una mediana de 1,727 µg/L y un intervalo de (67,82 - 0,696). Este intervalo está de acuerdo con lo registrado por Rosborg et al., (2005) y el máximo anterior es superior al registrado por Bertoldi et al., (2010).
- El Co no posee VP según nuestra legislación, con LDM de 0,04 µg/L y 32 muestras por debajo del LDM, 24%; tiene máximo de 4,038 µg/L y mínimo de 0,04 µg/L, y su mediana es 0,1225 µg/L. El intervalo de los valores sería: (4,038 - 0,04), que está de acuerdo con los valores dados por Bertoldi et al., 2010 (0,11 – 3,79), los cuales estuvieron de acuerdo con el rango indicado por Misund et al. (1999) y por Krachler y Shotyk (2009). Rosborg et al. (2005) y Soupioni et al. (2006) registraron valores los cuales fueron decididamente más bajos para aguas

envasadas Suecas (máximo = 0,6 µg/L) y Griegas (máximo = 0,012 µg/L) respectivamente. Hay 4 muestras con valores extremos, la 62 (4,038 µg/L), 89 (3,175 µg/L), 111 (3,786 µg/L) y 134 (2,885 µg/L), que eliminadas resulta una mediana de 0,12 µg/L y un intervalo de valores de (1,892 - 0,04), más pequeño que el anterior.

- Respecto al Cu, resulta especialmente interesante su presencia ya que, asociado con el Fe, que si contienen las muestras en cantidades importantes, interviene en los sistemas enzimáticos y en la síntesis de hemoglobina Hb (Sierra, 1984). Su VP para aguas minerales naturales es de 1000 µg/l, un LDM de 0,071 µg/L y 106 muestras están por debajo de su LDM, el 79%; un máximo de 59,39 µg/L, mínimo de 0,071 µg/L, y su mediana su LDM 0,071 µg/L. Con un máximo de 59,39 µg/L, adecuadamente más bajo que los límites legales fijados por todos los estados, resulta ser más bajo que los aportados por Bertoldi et al., (2010) (112 µg/L). Hay 29 muestras con valor superior a su LDM y valores extremos hay uno solo, la muestra 134 (59,39 µg/L), que eliminada nos resulta una mediana de 0,071 µg/L y un intervalo de (22,28 - 0,071), más pequeño. Excluyendo esta muestra, se observaron valores que fueron siempre más bajos de 30,7 µg/L, el máximo indicado para las aguas europeas por Misund et al. (1999) y que fueron próximas al máximo registrado por Rosborg et al. (2005) (22,3 µg/L). Karamanis et al. (2007) dio un nivel máximo decididamente más bajo de 0,96 µg/L para 16 aguas griegas.
- El Cr tiene un VP de 50 µg/L con un LDM de 0,042 µg/L y 21 muestras por debajo de su LDM, el 15,7%; un máximo de 32,44 µg/L y mínimo de 0,042 µg/L, su mediana es 2,184 µg/L. No presenta valores extremos elevados y el intervalo es (32,44 - 0,042) y bastante homogéneo entre 20 y 30 µg/L. Los niveles máximo son inferiores a los de Rosborg et al., (2005) (92,9 µg/L) pero superiores a los de Birke et al., (2010) (12,4 µg/L) y Soupioni et al., (2006) (3,6 µg/L).
- El Sr es a menudo enriquecido en el tipo de agua sulfatada cálcica (hasta 12 mg/L) y en las salmueras (22-290 mg/L en Turingia). Concentraciones extremadamente altas de Sr se observan en el agua de formación de pozos de petróleo (por ejemplo, Bad Langensalza-1400 µg/L, Matthess, 1994).

Concentraciones de Sr de entre 66 y 2300 µg/L se han medido en aguas de las minas y aguas subterráneas en los Montes Ore. (Merkel y Sperling, 1998). El Estroncio se utiliza en algunas industrias (electrónica, pirotecnia, medicina nuclear, los instrumentos de medición de la radiación, farmacia y baterías). La concentración puede variar considerablemente en ríos, manantiales y pozos. Concentraciones de 0,19 a 3,2 mg/L de Sr se han encontrado en el agua potable canadiense (Skoryna, 1981); Flaten, (1984) encontraron sólo 1,5 a 570 µg/L de Sr en muestras de agua potable Noruegas. El análisis de agua envasada alemán (Birke et al., 2010) obtiene valores entre 0,006 y 263,9 mg/L, lo que confirma los rangos de concentración de 0.036-24.5 mg/L obtenida por Jaritz et al., (1997). El valor más alto de Sr hallado por Lau y Luk (2002) en una medición sobre 60 aguas europeas y asiáticas fue para una muestra de Francia (4940 µg/L). En nuestro trabajo, el Sr no posee VP según nuestra legislación, presenta un LDM de 0,035 µg/L y ninguna muestra está por debajo de su LDM; máximo de 3942 µg/L, mínimo de 4,415 µg/L y mediana de 127,65 µg/L. Hay 3 muestras con valores extremo relativos, la 101 (3710), 102 (3743) y 105 (3942), que eliminadas nos resulta una mediana de 123,1 y un intervalo de (1985 - 4,415) más representativo.

El Sr puede ser tóxico cuando se consume en cantidades demasiado altas, causando alteraciones óseas de calcificación (Glover, 1972). La toxicidad aguda de Sr se asemeja a una gripe intestinal típica (Ebert, 2004). Una relación de Ca / Sr <100 en el agua potable en la región de Arkhangelsk de Rusia se dice que ha causado una alta incidencia de osteoporosis (aumento de la fragilidad de los huesos) (Yudakin y Malov, 2008). Las muestras de AMN envasada de España tenían proporciones de Ca/Sr de 55 a 102,3 (mediana 289,2), mientras que del trabajo de Alemania las proporciones fueron de 4,7 a 2830 (mediana: 154) (Birke et al., 2010).

No hay un estándar definido para Sr en el agua en España; Rusia y Ucrania tienen un límite de 7 mg/L de Sr para el AMN envasada y potable, y Bosnia y Herzegovina tienen un límite de 2 mg/L de Sr para el agua potable. Ninguna de

las muestras de AMN envasadas españolas ha superado el límite impuesto por Rusia.

- El Fe es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre, por lo que es normal su presencia en las aguas minerales, aunque sea en pequeñas cantidades (Armijo, M., San Martín, J., 1994). Los requerimientos de Fe son diferentes en hombres que en mujeres, mientras que en hombres necesitan 10 mg diarios las mujeres precisan de casi el doble, con una cantidad de 18 mg, por lo que las aguas con cantidades apreciables de Fe pueden contribuir a la formación de Hemoglobina (Hb) o a la intervención en la hematopoyesis y constitución de enzimas respiratorias, en particular de los citocromos (Ceballos, 1994). Posee un VP de 200 µg/l estipulado para aguas de manantial, no válido para AMN, un LDM de 0,5 µg/L y 8 valores por debajo de su LDM, el 6%; un máximo de 625 µg/L y mínimo de 0,5 µg/L, su mediana es 4,692 µg/L. Podemos considerar 2 muestras con valores extremo relativos, la 64 (558,3 µg/L) y 74 (625 µg/L), que eliminadas nos resulta una mediana de 4,632 y un intervalo de (353,5 – 0,5), lo que está más en consonancia con lo registrado por Misund et al., (1999) (<1 – 403), aunque más altos que los registrados por Birke et al., (2010) (0,109 – 166) y Krachler y Shotyk (2009) (0,07 – 104). Ninguna de las muestras es ferruginosa pues no sobrepasan el límite de 1 mg/L supuesto para dichas aguas. En terapéutica solo se utilizan las aguas bicarbonatadas ferruginosas ya que el carbónico las estabiliza cuando mantiene cierta presión y concentración.
- Las mayores concentraciones de Li están en el agua fósil salina. El agua subterránea que entra en contacto con rocas cristalinas ácidas durante su migración puede ser enriquecida con Li. Concentraciones elevadas de Li en agua mineral en roca base puede ser debido a la descomposición de la mica. Geoquímicamente, el Li se comporta de forma similar al Na. Debido a su débil unión de Na durante el intercambio iónico, el litio es preferentemente lixiviado durante la meteorización de las rocas de silicatos. El agua subterránea normalmente tiene una concentración de Li de 1 - 500 µg/L, el agua termal puede tener concentraciones entre 10 µg /L y 27000 µg/L de Li (Wedepohl, 1978). El

agua de mar tiene una concentración media de 170 µg/L de Li (Faure, 1991; Hem, 1992).

En masas de aguas superficiales en Alemania la concentración media es 7,83 µg/L de Li y la mediana es 4,30 µg/L de Li (Birke et al. 2006). La mediana para el agua envasada es 7 veces mayor que el valor para el agua superficial. La concentración de litio en el AMN envasada de Alemania varía entre 0,51 µg/L y 2790 µg/L, en agua potable de 0,27 a 74,9 µg/L (Birke et al., 2010)

El Li existe muy repartido, aunque en pequeñas cantidades, en diversas clases de rocas, arcillas y aguas minerales, el cual se hidrata fácilmente por su pequeño tamaño. No posee VP según legislación española, su LDM es de 1 µg/L y hay 14 muestras con valores por debajo de su LDM (10,4%); un máximo de 6090 µg/L y mínimo de 1 µg/L. Su mediana está en 22,5 µg/L. Estas concentraciones de Li estuvieron de acuerdo con los resultados de Bertoldi et al., 2010 y de otros estudios europeos (Misund et al., 1999) y del mundo (Krachler y Shotyk, 2009). Consideramos 3 muestras con valores extremo grandes, 44 (6090 µg/L), 193 (3011 µg/L) y 194 (2671 µg/L), que eliminadas nos resulta una mediana de 22 µg/L y un intervalo de (1207 - 1). La UE no ha definido un estándar de agua para Li. Así, el agua envasada, el agua potable y las varias bebidas pueden contribuir muy significativamente a la ingesta de Li y, por lo tanto, deben tomarse en consideración cuando se determina en los seres humanos el balance del Li. El litio es un elemento activo biológicamente. Se utiliza en la terapia psiquiátrica para el trastorno bipolar o maníaco-depresivo (Ebert, 2004), el litio como medicamento no pierde su eficacia, y no provocan adicción o dependencia. Se ha discutido recientemente en la literatura Los posibles efectos médicos beneficiosos de concentraciones en el intervalo de 50-100 µg/L de Li (Schäfer, 2004; Ohgami et al, 2009).

- El Mn, aunque raramente sobrepasa la concentración de 1 mg/l, tiene límites bajos impuestos para el agua, más que por sus efectos tóxicos, porque este elemento produce manchas tenaces en la ropa y en accesorios de instalaciones sanitarias. Su principal acción es catalítica (Armijo, San Martín, 1994). Tiene un VP de 50 µg/L, un LDM de 0,035 µg/L y 61 muestras por debajo de su LDM

(45,5%); su máximo es 431,1 µg/L y mínimo 0,035 µg/L y su mediana es 0,154 µg/L, decididamente más bajos que los resultados de Bertoldi et al., (2010). Se dan en la literatura rangos amplios de concentración: p.e. 0,61 – 2,57 µg/L en 16 aguas griegas (Karamanis et al., 2007) y de indicios a 9800 µg/L para aguas italianas (Naddeo et al., 2008). Niveles intermedios son registrados por Misund et al. (1999) para aguas europeas (0,1 – 200 µg/L), y por Krachler y Shotyk (2009) para muestras de 28 estados del mundo (0,025 – 310 µg/L). Hay 2 muestras con valor extremo grande, la 80 (250,9 µg/L) y 130 (431,1 µg/L), que eliminadas nos resulta una mediana de 0,139 y un intervalo de (118,3 - 0,035), más similares a los niveles intermedios predichos anteriormente.

- El Mo no posee VP según legislación española y europea, su LDM es de 0,062 µg/L y hay 56 muestras con valor por debajo de su LDM (42%); tiene máximo de 13,48 µg/L y mínimo de 0,062 µg/L y su mediana es 0,141 µg/L, todos ellos más bajos que los de Bertoldi et al., (2010) y similares a los de Misund et al., (1999) para las aguas europeas (máximo 14,7 µg/L). No hay muestras con valores extremo grande.
- El Ni posee VP de 20 µg/L, su LDM es de 0,126 µg/L y tiene 42 muestras con valor por debajo de su LDM (31,3%); su máximo de 13,98 µg/L y mínimo de 0,126 µg/L. Su mediana es 1,936 µg/L, similar al resultado de mediana de Bertoldi et al., (2010) (<1,9 µg/L) y algo más bajo en el rango (<1,9 – 30,3 µg/L) y similares en máximo a los datos de Misund et al., (1999) (14,4 µg/L). No tiene muestras con valores extremos grandes, y son valores relativamente homogéneos.
- El Pb posee un VP de 10 µg/L, su LDM es de 0,135 µg/L y hay 125 muestras con valores por debajo de su LDM (93,3%); su máximo es 3,621 µg/L y su mínimo es 0,135 µg/L, pues solo hay 9 muestras diferentes del LDM. Su mediana es 0,135 µg/L y no se pueden eliminar ninguna muestra por no poseer valores extremos, quedando el intervalo (3,621 - 0,135). Estos resultados son más altos que los registrados por Bertoldi et al., (2010). Otros niveles máximos para aguas europeas estaban en el rango entre 0,51 µg/L y 2,34 µg/L (Misund et al., 1999; Rosborg et al., 2005; Karamanis et al., 2007; Krachler y Shotyk, 2009).

- El Se tiene VP de 10 µg/l, con LDM de 0,463 µg/L existiendo 89 muestras por debajo de su LDM (66,4%); su máximo es de 22,02 µg/L y mínimo de 0,463 µg/L, su mediana es 0,463 µg/L. El intervalo es (22,02 - 0,463). Hay 1 muestra con valor extremo grande, la 109 (22,02 µg/L), superior al VP, que eliminada resulta la misma mediana (0,463) y un intervalo nuevo (8,996 - 0,463), todos por debajo del VP. Siempre el valor máximo registrado por nosotros es inferior al de Bertoldi et al., (2010) (49,3 µg/L) y superior al de Rosborg et al., (2005) (3,11 µg/L)
- El TI no tiene VP según legislación nacional e internacional, su LDM es de 0,045 µg/L y hay 119 muestras con valor por debajo de su LDM (88,8%), solamente hay 15 muestras con valor diferente. Su máximo es de 3,814 µg/L y mínimo de 0,045 µg/L, su mediana es 0,045 µg/L, su LDM. El intervalo es (3,814 - 0,045), aunque 3,814 es un valor extremo, que eliminado resulta una mediana idéntica (0,045) y un intervalo (0,879 - 0,045) mucho más pequeño y homogéneo. Con un contenido máximo de 3,814 µg/L, solo algo más alto que el máximo hallado por Misund et al., (1999) (0,9 µg/L) y Bertoldi et al., (2010) (1,32 µg/L)
- El Ti no tiene VP según legislación nacional e internacional, su LDM es de 0,426 µg/L y hay 46 muestras con valor por debajo de su LDM, (34,3%). Su máximo es 11,32 µg/L, similar a los registrados por Birke et al., (2010) y Rosborg et al., (2005), y mínimo de 0,426 µg/L y su mediana 1,047 µg/L, similar a la de Rosborg et al., (2005). El intervalo es (11,32 - 0,426), no eliminando ninguna muestra por no tener valores extremos grandes, aunque son valores relativamente heterogéneos.
- El Th no posee VP según legislación, su LDM es 0,067 µg/L y hay 126 muestras con valor por debajo de su LDM (94%), quedando solamente 8 muestras con valores diferentes. Su máximo es 2,398 µg/L y mínimo 0,067 µg/L y su mediana es 0,067 µg/L. El intervalo quedaría (2,398 - 0,067), pero el valor 2,398 es extremo respecto a los demás datos (muestra 109), que eliminado nos quedaría el intervalo (0,375 - 0,067), mucho más alto que el registrado por Birke et al., (2010), pero su máximo similar al registrado por Krachler y Shotyc, (2009) y más bajo que el de Misund et al, (1999)

- El U no posee VP según legislación nacional, su LDM es 0,053 µg/l y hay 23 muestras con valor por debajo de su LDM, el 17%; su máximo es 200 µg/L y mínimo de 0,053 µg/L. Su mediana es 0,583 µg/L. El intervalo es (200 - 0,053), pero hay 3 muestras con valor extremo grande, la 43 (200 µg/L), 44 (197,9 µg/L) y 46 (142,7 µg/L) que eliminadas resulta una mediana de 0,533 y un intervalo (39,61 - 0,053), mucho más pequeño. Los niveles de U altos (> 15 µg/L) fueron hallados en algunas aguas de España (3 muestras), Francia (2) y Alemania (1) confirmando, al menos para España, el dato de Krachler y Shotyk (2009). Otros estudios sobre aguas envasadas registraron niveles máximo de U en el rango desde 0,38 µg/L en Grecia (Soupioni et al., 2006) hasta 9,45 µg/L (Misund et al., 1999) y 27,5 µg/L (Krachler y Shotyk, 2009) en aguas europeas y del mundo respectivamente, y hasta 72 µg/L en una muestra de Suecia (Rosborg et al., 2005).
- El V no posee VP según legislación nacional e internacional, su LDM es 0,086 µg/L y hay 71 muestras con valor por debajo de su LDM (53%). Su máximo es 65,93 µg/L y su mínimo 0,086 µg/L. Su mediana es 0,086 µg/L. El intervalo sería (65,93 - 0,086), pero hay 3 muestras con valores extremos grandes, la 61 (65,93 µg/L), 74 (36,3 µg/L) y 80 (43,35 µg/L) que eliminadas nos da una mediana de 0,086, igual que antes, por lo numeroso de los valores por debajo de su LDM, y un intervalo de (22,13 - 0,086). Nuestro máximo (65,93 µg/L) de acuerdo con los niveles hallados por otros autores (Misund et al., 1999; Rosborg et al., 2005; Krachler y Shotyk, 2009; Bertoldi et al., 2010).

IV.2.1.2. Evaluación en base a criterios de calidad legales y bibliográficos

Se realiza una comparación de los resultados globales con los valores paramétricos establecidos en la legislación y normas internacionales y con los valores publicados en la bibliografía científica.

A. Evaluación en base a valores paramétricos de normas legales y de organismos internacionales

En primer lugar, en la Tabla IV.5, se realiza la comparación con los valores paramétricos que se han indicado en la tabla IV.1. En dicha tabla se indica el número de muestras por encima de los VP para cada oligoelemento así como su porcentaje. Se indica así mismo la normativa aplicable y las comunidades del AMN envasada.

Tabla IV.5. Comparación de las concentraciones de oligoelementos en las AMNs envasadas de España con los valores paramétricos nacionales e internacionales

OLIGO-ELEMENTOS	MEDIANA µg/l	MÁXIMO µg/L	VP µg/L	ESTÁNDARES DE AGUA	MUESTRAS POR ENCIMA DEL VP	% DE MUESTRAS	COMUNIDADES
Al	2,597	96,04	200	RD140/03; EU98	0	0,0	
As	0,184	7,981	10	RD1798/10; RD140/03; EU03; EU98	0	0,0	
Sb	0,174	9,198	5	RD1798/10; RD140/03; EU03; EU98	1	0,7	GAL
Ba	14,91	693,2	700 1000	OMS RD1798/10; EU03	0 0	0,0	
Be	0,035	7,431					
B	23,7	1285	500 1000	OMS RD140/03; EU98	4 2	3 1,5	CAT, AND, C.L., GAL C.L., GAL
Cd	0,053	3,61	3 5	MTVO, 1984, 2006; EU03; OMS RD 1798/2010	1 0	0,7 0,0	C.L.
Cs	0,105	299,5					
Zn	1,754	576,7	3000	OMS	0	0,0	
Co	0,123	4,038					
Cu	0,071	59,39	1000	RD1798/10; EU03	0	0,0	
Cr	2,184	32,44	50	RD1798/10; RD140/03; EU03; EU98; OMS	0	0,0	
Sr	127,65	3942					
Fe	4,692	625	200	RD140/03; EU98; US EPA			
Mn	0,154	431,1	50 500	RD140/03; EU98; US EPA; MTVO; EU03	3 0	2,2 0	GAL, CAN, CAT
Mo	0,141	13,48					
Ni	1,936	13,98	20	RD1798/10; RD140/03; EU03;	0	0,0	

OLIGO-ELEMENTOS	MEDIANA µg/l	MÁXIMO µg/L	VP µg/L	ESTÁNDARES DE AGUA	MUESTRAS POR ENCIMA DEL VP	% DE MUESTRAS	COMUNIDADES
				EU98			
Pb	0,135	3,621	10	RD1798/10; EU03; EU98; OMS	0	0,0	
Se	0,463	22,02	10	RD1798/10; RD140/03; EU03; EU98; OMS	0	0,0	
Tl	0,045	3,814					
Ti	1,047	11,32					
Th	0,067	2,398					
U	0,583	200	2 10	MTVO MTVO; TVO	28 11	20,9 8,2	AST.C., C.L.M., CAT, GAL, L.R., C.L., ARA, AND
V	0,086	65,93					

GAL=GALICIA; CAT= CATALUÑA; AND=ANDALUCÍA; C.L.=CASTILLA y LEÓN; CAN=CANARIAS; AST.C.=ASTURIAS-CANTABRIA;
C.L.M.=CASTILLA LA MANCHA; L.R.=LA RIOJA; ARA=ARAGÓN; RD140/03=VP DE ESPAÑA PARA AGUA POTABLE; RD1798/10=VP ESPAÑA
PARA AMN; EU98=EU DIRECTIVE, 1998/83/EC PARA AGUA POTABLE; EU03=EU DIRECTIVE, 2003/40/EC PARA AMN;
OMS (1996, 2006)= VALORES DE REFERENCIA PARA AGUA POTABLE; US-EPA=REGULACIONES ESTANDAR PARA AGUA POTABLE PRIMARIA
NACIONAL (2003); TVO = VP ALEMANIA PARA AGUA POTABLE (TVO 2001); MTVO= VP ALEMANIA PARA AMN (1984, 2006).

Según la tabla, de las 134 marcas de AMNs envasadas, solo 9 marcas superan los estándares del AMN española para los elementos Sb, B, Cd y Mn (RD 1798/2010), correspondiente a las comunidades de Galicia, Cataluña, Andalucía, Castilla y León, Canarias, Asturias-Cantabria, Castilla La Mancha, La Rioja y Aragón. Por otra parte, 28 marcas superan los estándares para U del AMN según la legislación alemana (MTVO, 1984, 2006 y TVO, 2001).

Solo una muestra (89) superaba el VP para Sb (9,198 µg/L) (RD 1798/2010) de la comunidad de Galicia y solo 4 muestras (24, 42, 45 y 88) superaban el VP para el B (1285, 931,1, 1026 y 511 µg/L) (OMS), de las comunidades de Cataluña, Andalucía, Castilla y León y Galicia, 2 de ellas superaban el VP para B de la legislación española (RD 140/03 y RD 1798/10) y de la UE (EU98), de las comunidades de Castilla y León y Galicia. Una muestra (109) supera el VP para Cd (3,61 µg/L) según EU03 y OMS, de Castilla y León. 3 muestras (63, 80 y 130) superan el VP (50 µg/L) para Mn (118,3, 250,9 y 431,1 µg/L) según RD 140/03, EU98 y US-EPA, de Galicia, Canarias y Cataluña y ninguna muestra supera los 500

µg/L permitidos para AMN (MTVO, 2006; OMS). Solo 11 muestras excedieron el Umweltbundesamt (UBA, Agencia Federal para el Medio Ambiente) valor guía de 10 µg/L para Uranio (MTVO y TVO), sin embargo 28 muestras tenían concentraciones de uranio por encima de 2 µg/L, el límite superior para la preparación de alimentos infantiles (MTVO, 1984, 2006). De todas formas no hay VP obligatorio en cualquier parte del mundo para la concentración de uranio en el agua potable o envasada, y sin embargo las concentraciones de uranio varían extremadamente, intervalo (0,053 – 200). La US-EPA ha propuesto un VP de 30 µg/L en los EEUU (EPA, 2003, 2009, Tabla IV.1), que es superado por 5 muestras de Gerona, y la OMS ha propuesto un límite recomendado de 15 µg/L (2006), superado por 8 muestras, 7 de Gerona y una de Castilla La Mancha.

En la última columna de la Tabla IV.5 se muestran las comunidades en las cuales las concentraciones de los oligoelementos excedieron los VPs dados en la Tabla IV.1. Se muestra que de las 12 comunidades de las que disponemos de muestra, 9 excedieron el VP de algún oligoelemento.

B. Comparación con aguas minerales europeas

Los resultados analíticos obtenidos en el presente trabajo de investigación han sido comparados con los publicados por Bertoldi et al., (2010) en el trabajo “Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters”, Birke et al., 2010, en el trabajo “Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution” y Naddeo et al., 2008, en el trabajo “A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits”.

De acuerdo con los estándares nacional y europeo, para cada elemento, se han incluido los valores mínimo, máximo, mediana y relación máximo/mínimo (Tabla IV.6). Los valores mínimo no detectados se han expresado como menor que el límite de detección del método (LDM). Aplicando el mismo enfoque usado por Missund et al., 1999, la relación máximo/mínimo de los elementos no detectables analíticamente en todas las muestras se calculó considerando el LDM como valor mínimo. Para cada parámetro estadístico se han calculado las relaciones de datos EU/ES, AL/ES e IT/ES para poder determinar cuáles son mayores o menores entre ambos. Para el

caso de Italia no se dan valores del LDM, por lo que la relación IT/ES no presenta valores absolutos.

Tabla IV.6. Estudio comparativo de valores estadísticos de oligoelementos de nuestro trabajo con los de Bertoldi, Birke, y Naddeo

PARÁMETRO µg/L	LDM							MÍNIMO							MEDIANA						
	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES
Al	0,3	0,73	traza		1,5	3,67	0,41	0,3	0,733	traza		1,5	3,67	0,41	3,78	1,46	254,0	97,8	1,5	0,6	2,597
As	0,01	0,08	traza				0,13	0,01	0,08	traza				0,13	0,19	1,03	3,5	19,0			0,184
Sb	0,002	0,04					0,05	0,002	0,045					0,05	0,01	0,08		0,0			0,174
Ba	0,1	1,2	traza		0,37	4,46	0,08	0,13	1,566	traza		0,37	4,46	0,08	31,8	2,13	114,6	7,7	30	2	14,91
Be	0,001	0,03					0,04	0,001	0,029					0,04	0,003	0,09		0,0			0,035
B	0,1	0,12	traza		7	8,48	0,83	2,16	2,618	0,4		7	8,48	0,83	64	2,70	900,0	38,0	33,8	1,4	23,7
Cd	0,001	0,02	traza		0,05	0,94	0,05	0,001	0,019	traza		0,05	0,94	0,05	0,003	0,06	0,4	7,2	0,05	0,9	0,053
Cs	0,001	0,02	traza		0,05	1,11	0,05	0,001	0,022	0,7		0,05	1,11	0,05	0,06	0,57	700,0	6666,7	0,05	0,5	0,105
Zn	0,05	0,07	traza		4,7	6,75	0,7	0,05	0,072	traza		5	6,75	0,7	1,76	1,00	45,0	25,7	4,7	2,7	1,754
Co	0,002	0,05			0,11	2,75	0,04	0,002	0,05			0,11	2,75	0,04	0,02	0,19		0,0	0,11	0,9	0,123
Cu	0,01	0,14	traza		1,6	22,5	0,07	0,013	0,18	traza		1,6	22,5	0,07	0,23	3,25	traza		1,6	23	0,071
Cr	0,03	0,71	traza				0,04	0,03	0,714	traza				0,04	0,12	0,06	0,1	0,05			2,184
Sr	1	28,6	traza		1,7	48,6	0,04	6	1,359	traza		1,7	0,39	4,42	0,54	0,00	1300,0	10,2	335	2,6	127,7
Fe	0,1	0,2	traza				0,5	0,109	0,218	traza				0,5	1,96	0,42	182,3	38,9			4,692
Li	0,1	0,1	traza		0,06	0,06	1	0,51	0,51	traza		0,06	0,06	1	29	1,68	270,0	15,6	11,5	0,7	17,3
Mn	0,1	2,86	traza		0,6	17,1	0,04	0,1	2,857	traza		0,6	17,1	0,04	1,5	9,74	627,3	4073,4	0,6	3,9	0,154
Mo	0,001	0,02			0,34	5,48	0,06	0,001	0,016			0,34	5,48	0,06	0,28	1,96			0,38	2,7	0,141
Ni	0,01	0,08	traza		1,9	15,1	0,13	0,01	0,079	traza		1,9	15,1	0,13	0,25	0,13	traza		1,9	1	1,936
Pb	0,002	0,01	traza		0,05	0,37	0,14	0,002	0,015	traza		0,05	0,37	0,14	0,09	0,64	350,0	2592,6	0,05	0,4	0,135
Se	0,01	0,02	traza		5,5	11,9	0,46	0,01	0,022	traza		5,5	11,9	0,46	0,02	0,05	traza		5,5	12	0,463
Tl	5E-04	0,01			0,05	1,11	0,05	5E-04	0,011			0,05	1,11	0,05	0,003	0,07			0,05	1,1	0,045
Ti	0,01	0,02					0,43	0,01	0,023					0,43	0,08	0,08					1,047
Th	1E-04	0					0,07	1E-04	0,001					0,07	0,001	0,02					0,067
U	5E-04	0,01			0,05	0,94	0,05	5E-04	0,009			0,05	0,94	0,05	0,17	0,30			0,33	0,6	0,583
V	0,01	0,12			1	11,6	0,09	0,01	0,116			1	11,6	0,09	0,13	1,51			1	12	0,086

Tabla IV.6 (continuación)

PARÁMETRO µg/L	MÁXIMO							RELACIÓN MÁXIMO/MÍNIMO						
	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES
Al	281	2,93	2600	27,1	420	4,37	96,04	937	38,93			280	11,6	24,1
As	17,2	2,16	7	0,88			7,981	1720	5806					0,3
Sb	2,35	0,26					9,198	1093	677,8					1,6
Ba	1490	2,15	1200	1,73	1873	2,7	693,2	11462	22,69			5131	10,2	505,1
Be	7,3	0,98					7,431	7300	33777					0,2

PARÁMETRO µg/L	MÁXIMO							RELACIÓN MÁXIMO/MÍNIMO						
	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES	AL	AL/ES	IT	IT/ES	EU	EU/ES	ES
B	2610	2,03	13600	10,6	5313	4,13	1285	1208	0,729	38857	23	782	0,47	1656,9
Cd	0,44	0,12	2	0,55	0,69	0,19	3,61	439	783,8			13	23,2	0,6
Cs	119	0,4	700	2,34	519	1,73	299,5	119000	7104	1000	60	10380	620	16,8
Zn	293	0,51	180	0,31	260	0,45	576,7	5860	71,86			55	0,67	81,5
Co	6,6	1,63			3,79	0,94	4,038	3300	26715			34	275	0,1
Cu	170	2,86	traza		112	1,89	59,39	1328	35,5			68	1,82	37,4
Cr	12,4	0,38	2	0,06			32,44	413	6,808					60,7
Sr	26,9	0,01	14700	3,73	22,76	0,01	3942	4,5	6E-06			13509	0,02	782149,9
Fe	166	0,27	4000	6,4			625	1523	2,969					513,0
Li	2790	0,5	5020	0,89	5456	0,97	5611	5471	0,951			87524	15,2	5754,2
Mn	1160	2,69	9800	22,7	1938	4,5	431,1	11600	25,34			3429	7,49	457,8
Mo	12	0,89			37,8	2,8	13,48	12000	49133			113	463	0,2
Ni	26,4	1,89	traza		30,3	2,17	13,98	2640	4493			16	27,2	0,6
Pb	5,13	1,42	3500	967	0,44	0,12	3,621	2565	67741			8,7	230	0,0
Se	4,97	0,23	traza		49,3	2,24	22,02	497	235,9			9	4,27	2,1
Tl	1,18	0,31			1,32	0,35	3,814	8424	2E+05			26	678	0,0
Ti	12,9	1,14					11,32	1290	5532					0,2
Th	0,06	0,02					2,398	591	4070					0,1
U	16	0,08			72,2	0,36	200	32000	1357			1443	61,2	23,6
V	5,33	0,08			66	1	65,93	533	5,621			66	0,7	94,8

AL = Alemania; IT = Italia; EU = Europa; ES = España; LDM = Límite de Detección del Método

De la consideración de esta tabla se deduce lo siguiente:

- Respecto a los LDM, se observa que el trabajo italiano no presenta valores mientras que las relaciones AL/ES son menores de 1 en casi todos los oligoelementos, es decir, los valores españoles son mayores que los de Alemania, existiendo tres oligoelementos que son similares en valores (valores próximos a uno), caso de Al, Ba y Cr y solo Ba, Sr y Mn son mayores de la unidad. En cambio la relación EU/ES se presenta para casi todos los oligoelementos mayores de la unidad y solo Cd, Li, Pb y U presentan valores menores de 1, siendo valores similares para Cd, Cs, Tl y U.
- Para el mínimo, la mayoría de los oligoelementos tiene valores de España mayores que los de Alemania y solo Ba, B, Sr y Mn tienen valores españoles menores que los alemanes, siendo valores similares para Al, Ba, Cr y Sr. La relación EU/ES vuelve a ser mayor de la unidad para casi todos los

oligoelementos, siendo menores de la unidad solo para Cd, Sr, Li, Pb y U y valores similares para Cd, Cs, Tl y U.

- Respecto a los valores mediana, destacar que valores próximos a uno y por tanto valores similares de España y Alemania corresponden a Al, As, Cs, Zn, Fe, Li, Mo, Pb y V. Por otra parte 15 oligoelementos tienen valores de la relación AL/ES menores de uno y 9 tienen valores mayores de uno. La relación IT/ES presenta casi todos los valores mayores de la unidad, solo para Sb, Be, Co y Cr son menores de la unidad. En cuanto a la relación EU/ES, 7 valores son menores de uno y 9 valores son mayores de uno, de los cuales 8 valores son próximos a uno.
- Los valores máximos tienen una relación AL/ES próximos a la unidad para Be, Zn, Co, Mo, Ni, Pb y Ti; 15 oligoelementos tienen valores menores de uno y 10 mayores de uno. Para la relación IT/ES, valores próximos a uno se dan para As, Ba, Cd y Li y 8 oligoelementos tienen valores mayores de uno y 5 son menores de uno. En el caso de EU/ES los valores próximos a uno se dan para Cs, Zn, Co, Cu, Li y V; valores mayores de uno se dan para Al, Ba, B, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Se y menores de uno para Cd, Zn, Co, Sr, Li, Pb, Tl y U.
- Se han clasificado las muestras en base a los valores de la relación Máximo/Mínimo. La comparación de los estudios muestra que existen valores muy elevados y muy pequeños, comprendidos entre 4,5 y 119000 para los datos alemanes y entre 8,7 y 87524 para los datos europeos, existiendo solo dos valores para los datos italianos. Los datos españoles varían entre 0,1 del Co y 782150 del Sr. Respecto a la relación máximo/mínimo casi todos los valores alemanes son más altos que los nuestros, salvo B, Cr, Sr, Li, Mn, U y V, cuatro de ellos con valores similares correspondientes a los elementos Li, Mn, U y V. En cambio, los valores europeos y españoles presentan una gran diversidad en los dos estudios, de manera que los vamos a dividir en estos intervalos: Bajos (< 100); Medios (entre 100 y 400) y Altos (> 400), lo que nos permitirá una mejor comparación entre los datos.

Analizamos los valores según los tipos de microelementos nutrientes esenciales, posiblemente esenciales y no esenciales con efectos tóxicos (dosis tolerables):

- **Microelementos nutrientes esenciales con CDRs conocidas**

El Fe es uno de los elementos que tiene un valor mínimo por debajo de su LDM ($0,5 \mu\text{g/L}$), de manera que su relación máximo/mínimo está en un valor elevado al tener un valor máximo elevado (1250), encontrándose en el grupo tercero (>400). En el estudio de Italia y Europa no se aportan datos de este elemento, aunque si en el de Alemania, con valor de 1523, en el mismo grupo de España (> 400). La mediana de España está en $4,7 \mu\text{g/L}$, similar a la de Alemania ($2 \mu\text{g/L}$), aunque difiere en las de Italia ($182,3 \mu\text{g/L}$).

El Zn presenta un valor de los altos (828,6), del grupo de los altos (>400) igual que el dato de Alemania pero más alto (5860) y diferente que el dato de Europa que está en el grupo de los bajos (<100) en concreto 55. Su mediana está en un valor de $1,8 \mu\text{g/L}$, similar al de Alemania, algo más bajo que el de Europa ($4,5 \mu\text{g/L}$) y mucho más bajo que el de Italia ($45 \mu\text{g/L}$).

El Se, sin embargo, presenta un valor más grande que el de Europa (47,6 frente a 9), aunque los dos están en el mismo grupo (<100) catalogándose ambos como bajos. Pero es más bajo que el de Alemania (497) que se cataloga como valor medio. La mediana está en $0,46 \mu\text{g/L}$ similar a la de Europa ($5,5 \mu\text{g/L}$) pero mucho más alto que los de Alemania ($0,02 \mu\text{g/L}$).

- **Microelementos nutrientes esenciales de los que no se conocen los CDRs pero si sus IDDSAes**

El Cu presenta un valor alto de 836,5 (>400), frente al valor europeo de 68 que es de valor bajo (>100) y al valor de Alemania de 1328 que es de los altos (>400). La mediana de España está en el LDM ($0,071 \mu\text{g/L}$) mucho más bajo que el dato europeo ($1,6 \mu\text{g/L}$) y que el dato Alemán ($0,23 \mu\text{g/L}$).

El Mn presenta un valor de los más elevados (12317) similar al dato alemán (11600) y algo más alto que el dato europeo (3429), aunque los tres pertenecen al mismo grupo (>400). La mediana está en el valor más bajo de los tres ($0,154 \mu\text{g/L}$), aunque similares ($0,6$ y $1,5 \mu\text{g/L}$) pero muy diferente al de Italia ($627,3 \mu\text{g/L}$).

El Cr también presenta un valor de los elevados (772,4) frente al valor de Alemania (413) que pertenecen al mismo grupo de los altos (>400). No presentan valores europeo e italiano. La mediana vale 2,2 µg/L, valor más alto que los de Alemania e Italia (0,12 y 0,1 µg/L).

El Mo, sin embargo, presenta un valor medio de 217,4 igual que el europeo (113) pero más bajo que el alemán que pertenece al grupo de los altos (12000). En cuanto a la mediana son similares los de Alemania, Europa y España.

El Co presenta un valor bajo (101) similar al europeo (grupo <100) pero diferente al alemán (3300) que pertenece al grupo alto (>400). La mediana (0,123 µg/L) es similar a la europea (0,11 µg/L) y a la alemana (0,02 µg/L).

Como conclusión, vemos que en el estudio español hay un elemento (Mo) en el segundo intervalo y tres (Mn, Cu y Cr) en el tercero intervalo. Sin embargo en el estudio europeo el Cu y el Mo estarían en el intervalo bajo y el Mn en el alto.

- **Microelementos que son oligoelementos posiblemente esenciales.**

El Ni presenta un valor del grupo de los bajos (111) frente al europeo (16) en el grupo de los bajos también, pero el alemán está en el grupo de los altos (2640), siendo su mediana de 1,9 µg/L tanto en el estudio europeo como en el español, frente al valor de Alemania que es muy bajo (0,25 µg/L).

El B presenta un valor de los elevados (1558) al igual que el europeo (782) y el alemán (1208) perteneciendo los tres al tercer grupo. La mediana está en un valor medio de 23,7 µg/L al igual que el valor europeo de 33,8 µg/L y el valor alemán de 64 µg/L.

El As, por el contrario, tiene un valor de 63,8, del grupo primero, no teniendo datos para el estudio europeo y si en el estudio alemán (1720) perteneciente al tercer grupo. En cuanto a la mediana es de 0,18 µg/L similar a la alemana de 0,19 µg/L pero muy diferente a la italiana de 3,5 µg/L.

- **Microelementos no esenciales con efectos tóxicos (dosis tolerables)**

El Sb se encuadraría en el segundo grupo (191,6) (en el estudio europeo no se ha analizado) mientras que el Pb y Cd estarían en el primero, coincidiendo también con los valores de los más bajos de Europa, aunque en el estudio alemán está en el tercer grupo para los tres elementos. En cuanto a las medianas del Sb, la española 0,174 µg/L, es mucho más alta que la alemana (0,01 µg/L). Y para Pb y Cd la mediana de España es menor del LDM, frente a los valores de Europa (0,05 µg/L) y Alemania (0,003 µg/L) también por debajo del LD.

Como resumen podemos concluir que los valores españoles mínimo son mayores casi todos que los alemanes y menores casi todos que los europeos, mientras que los valores españoles máximo son mayores casi todos que los alemanes y la mitad mayores que los europeos y la otra mitad menores. Los valores españoles mediana son similares a los alemanes para 9 oligoelementos, mayores para 15 elementos y menores para 9 elementos, mientras que son mayores que los europeos para 9 elementos, menores para 7 elementos y similares para 8 elementos. En cuanto a la relación máximo/mínimo de España, el Fe, Zn, Cu, Mn, Cr y B están en el grupo tercero (>400) de los altos, mientras que el Se, Co, Ni y As se hallan en el grupo de los bajos (<100) y el Mo está en el grupo medio (100-400). En los datos alemanes, el Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Mo, Co, Ni, B y As están en el grupo tercero de los altos (>400) y en los datos europeos, solo el Mn y B están en el grupo de los altos, mientras que Zn, Se, Cu, Co y Ni se hallan en el grupo de los bajos (<100) y el Mo en el grupo medio (100-400).

IV.2.2 Estudio espacial y comparativo por comunidades autónomas

El estudio comparativo se realiza en base a la mediana, pues los datos tienen una dispersión bastante elevada. Teniendo en cuenta esto, disponemos en la tabla IV.7 los datos de las medianas de concentraciones de los oligoelementos, en µg/L, tanto a nivel nacional como a nivel de comunidades autónomas, de manera que la pueda utilizar para la comparación realizando las gráficas oportunas:

Tabla IV.7. Relación de las medianas de concentración de oligoelementos (µg/L) tanto a nivel nacional como de comunidades autónomas

MEDIANAS COMUNIDAD/ OLIGOELEMENTOS (µg/L)	Al	As	Sb	Ba	Be	B	Cd	Cs	Zn	Co	Cu	Cr
NACIONAL	2,60	0,184	0,174	14,91	0,035	23,70	0,053	0,105	1,75	0,123	0,071	2,18
ANDALUCÍA	2,58	0,239	0,153	8,59	0,035	23,62	0,053	0,045	0,70	0,123	0,071	1,11
ARAGÓN	1,29	0,197	0,126	30,01	0,035	16,57	0,053	0,244	3,58	0,240	0,071	2,53
ASTURIAS-CANTABRIA	3,96	0,170	0,346	13,85	0,035	59,84	0,053	0,444	2,55	0,129	0,071	30,00
CASTILLA LA MANCHA	1,90	0,541	0,172	3,58	0,035	27,34	0,053	0,065	1,24	0,049	0,071	15,49
CASTILLA LEÓN	2,65	0,292	0,180	27,11	0,035	6,45	0,053	0,051	1,54	0,091	0,071	1,62
CATALUÑA	1,73	0,125	0,157	28,23	0,035	22,99	0,053	0,087	2,30	0,143	0,071	0,88
EXTREMADURA	1,71	5,117	0,120	5,79	0,035	43,30	0,053	0,246	9,41	0,263	0,071	27,66
GALICIA	2,80	0,136	0,291	7,51	0,069	62,16	0,053	5,662	0,71	0,040	0,071	10,29
CANARIAS	12,30	0,159	0,142	0,08	0,035	26,57	0,053	0,078	0,70	0,433	1,840	5,65
LA RIOJA	5,59	0,319	0,112	25,37	0,035	10,00	0,053	0,211	0,70	0,402	0,071	0,52
PAIS VASCO	4,09	0,125	0,595	8,51	0,035	9,24	0,053	0,477	2,68	0,303	0,543	3,91
VALENCIA-MURCIA	4,90	0,137	0,181	19,94	0,035	48,49	0,053	0,106	1,96	0,185	0,071	16,31

Tabla IV.7 (continuación)

MEDIANAS COMUNIDAD/ OLIGOELEMENTOS (µg/L)	Sr	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Tl	Ti	Th	U	V
NACIONAL	127,65	4,69	0,154	0,141	1,936	0,135	0,463	0,045	1,047	0,067	0,583	0,086
ANDALUCÍA	127,50	3,38	0,035	0,116	1,260	0,135	0,463	0,045	0,426	0,067	0,322	0,347
ARAGÓN	593,80	3,27	0,035	0,090	0,126	0,135	0,463	0,045	0,990	0,067	1,149	0,086
ASTURIAS-CANTABRIA	250,40	75,12	0,251	0,269	0,537	0,135	0,463	0,045	0,556	0,067	0,821	0,086
CASTILLA LA MANCHA	99,25	7,48	0,204	0,065	2,339	0,135	0,463	0,045	0,717	0,067	1,319	0,086
CASTILLA LEÓN	101,40	4,52	0,035	0,062	2,508	0,135	0,463	0,045	0,919	0,067	0,213	0,086
CATALUÑA	155,40	4,74	0,035	1,387	2,709	0,135	0,463	0,045	2,425	0,067	5,716	0,960
EXTREMADURA	7,22	77,79	8,025	0,062	0,126	0,135	0,650	0,045	0,426	0,067	0,083	0,086
GALICIA	104,10	3,25	0,497	0,062	2,540	0,135	0,463	0,045	1,610	0,067	0,115	0,086
CANARIAS	63,96	234,30	1,033	0,555	0,659	0,135	0,463	0,045	7,325	0,067	0,059	39,825
LA RIOJA	3710,0	1,23	0,035	0,712	0,126	0,135	0,577	0,132	1,367	0,067	2,802	0,086
PAIS VASCO	1191,0	2,11	0,035	0,387	1,563	0,135	0,463	0,045	0,710	0,067	0,267	0,086
VALENCIA-MURCIA	163,80	113,45	0,364	0,105	1,995	0,135	0,463	0,045	0,426	0,067	0,570	0,086

Dichos valores se han representado gráficamente con objeto de poder visualizar mejor los resultados y realizar una mejor discusión. Como resumen de todo lo visto en las gráficas de estos oligoelementos podemos destacar una serie de puntos que revisten interés.

Microelementos nutrientes esenciales con CDRs conocidos

El Fe es nutriente esencial o indispensable, con un VP de 200 µg/L aplicable a las aguas de manantial, no a las AMNs, y se encuentra en unas concentraciones medianas que podemos observar en la gráfica siguiente:

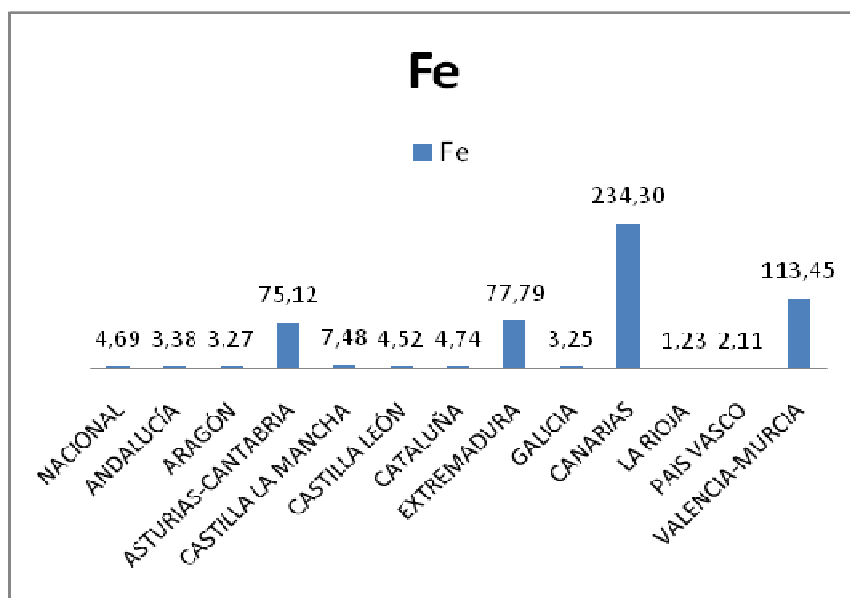


Figura IV.2. Concentraciones mediana de Fe en las Comunidades Autónomas

La comunidad que posee mayor concentración es Canarias, por encima del VP de aguas de manantial, seguida de Valencia-Murcia, Extremadura y Asturias-Cantabria. El resto presenta unas concentraciones medianas entre 4,69 y 1,23 µg/l, como se ve bastante homogéneos. El intervalo absoluto de Fe en las 134 muestras es (625 – 0,5). A nivel nacional la mediana está en 4,69 µg/l, lo que significa que hay 6 comunidades por encima de la mediana nacional y otras 6 comunidades por debajo.

El Zn también es nutriente esencial o indispensable pero no presenta VP, y sus concentraciones medianas son las que se indican en la siguiente gráfica:

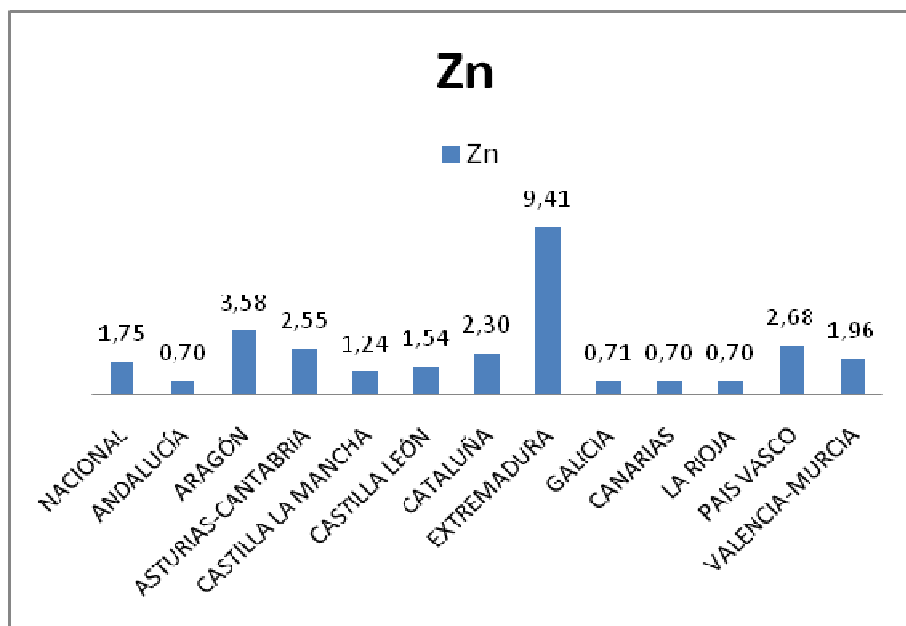


Figura IV.3. Concentraciones mediana de Zn en las comunidades

Extremadura es la comunidad con una mayor concentración mediana, que casi triplica a la siguiente comunidad, que es Aragón, estando el resto de las comunidades entre 0,70 y 2,68 µg/l, valores bastante homogéneos. A nivel nacional el valor mediana está en 1,75 µg/l, que significa un valor medio de todas las comunidades, menos Extremadura y Aragón que presentan valores muy grandes. El intervalo real del Zn está entre (576,7 – 0,696) µg/L. Su CDR está en 12 mg en mujer y 15 mg en hombre.

El Se es nutriente esencial o indispensable con VP de 10 µg/l, y los valores de concentración mediana se disponen en la siguiente gráfica:

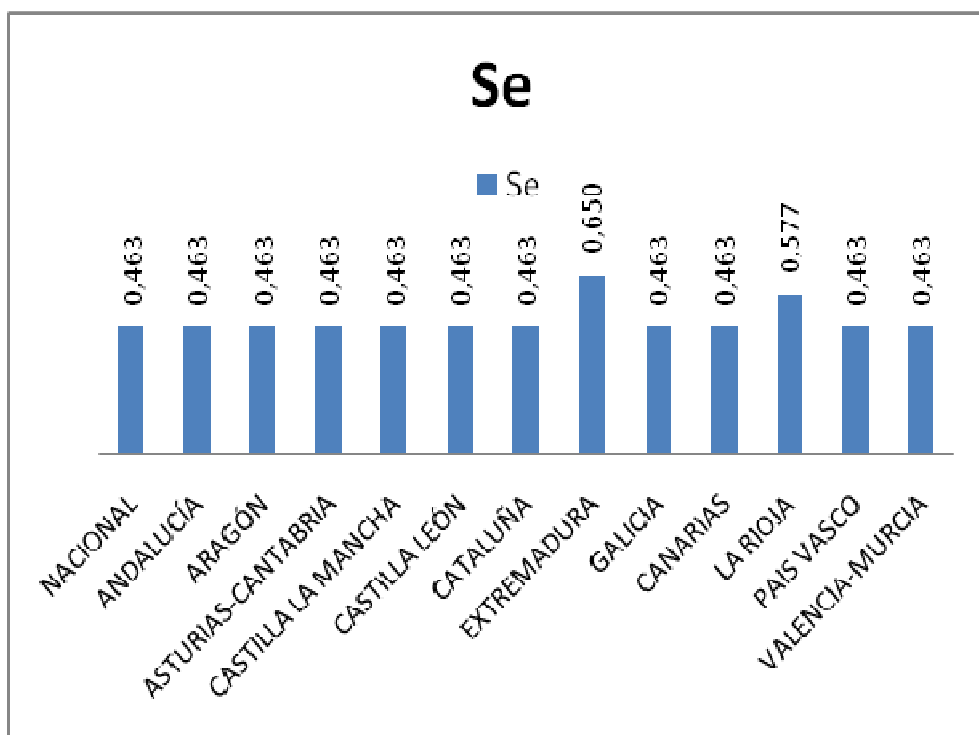


Figura IV.4. Concentraciones mediana de Se en las comunidades

Hay 2 comunidades con valores de concentraciones mayores, que son Extremadura y La Rioja, todas muy por debajo de su VP. El resto presenta unos valores de 0,463, su LDM. La mediana nacional está en el LDM, significando que hay muchas muestras con valores por debajo del LDM. El intervalo real del Se está entre (22,02 - 0,463), aunque el valor 22,02 µg/l es extremo grande, superior al VP, que es la muestra 109, de Castilla y León, en concreto Salamanca (Huelmos de Cañedo, Valdunciel).

El Se está, como se ve, en cantidades inferiores a 0,5 µg/l como media, pero está de acuerdo con las bajas concentraciones que también se presentan en los alimentos en general. Su presencia en la dieta depende de factores externos, principalmente de la presencia de los mismos en los terrenos de cultivo y en las aguas.

Microelementos nutrientes esenciales de los que no se conocen los CDRs pero sí sus IDDSAEs

El Cu es un elemento que se presenta en cantidades traza, con VP de 1000 µg/l, teniendo los siguientes valores de concentración mediana:

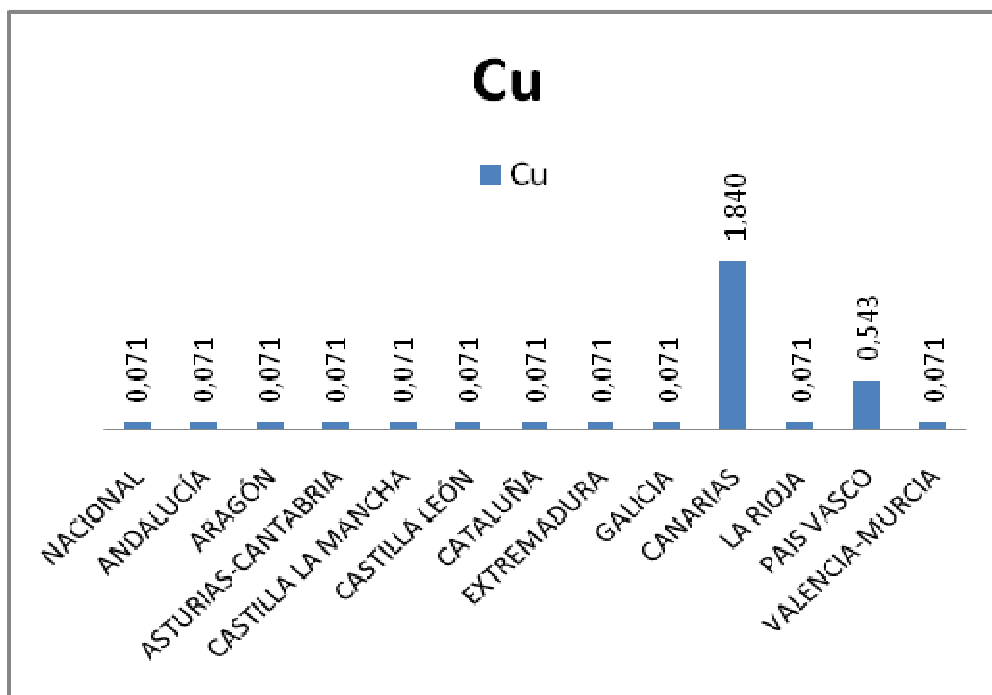


Figura IV.5. Concentraciones mediana de Cu en las comunidades

Destacan las comunidades de Canarias y País Vasco, todas ellas muy por debajo de su VP. El resto de comunidades están por debajo de su LDM. Hay que recordar que en el Cu había 59 muestras con valores por debajo del LDM, por lo que muchas comunidades presentan una mediana con valor del LDM.

El Cu se halla en el organismo humano entre 1,4 y 2,5 g totales, y no se conoce bien su CDR pero sí su IDDSAE, que es de 1,5 - 3 mg en adulto y de 0,7 - 2 mg en niños.

El Mn es un elemento que se presenta en cantidades traza, con VP de 50 µg/l, no se establecen CDR de ingesta, pero sí de IDDSAE, que es el intervalo de 2,5-5 mg/día en adulto, detectándose casos de intoxicación por Mn en mineros, por

vía inhalatoria, caracterizado por afectación hepática y del sistema nervioso. Presenta los valores mediana siguientes:

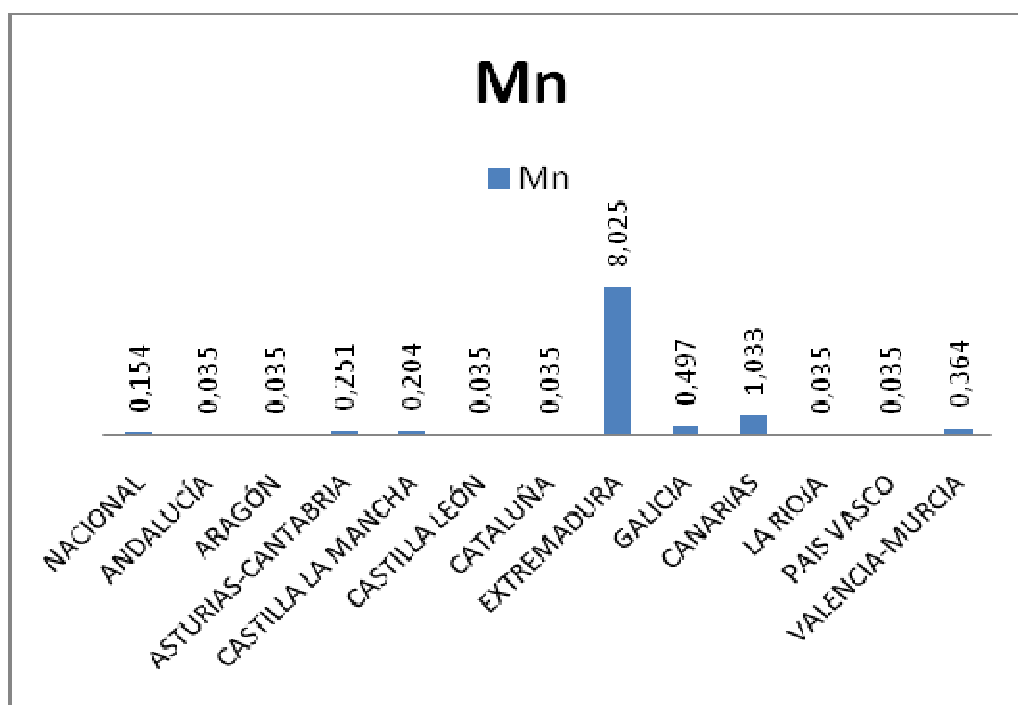


Figura IV.6. Concentraciones mediana de Mn en las comunidades

Como podemos ver destaca Extremadura, siguiéndole Canarias, las cuales están por debajo de su VP, y el resto se encuentra con valores entre 0,154 µg/L, la mediana nacional, y 0,497 µg/l. El intervalo absoluto del Mn está en (431,1 - 0,035), aunque el valor 431,1 era extremo grande, junto con el de valor 250,9 y 118,3, de las muestras 63, 80 y 130, correspondientes a Galicia, Canarias y Cataluña, que están muy por encima del VP, quedando el nuevo intervalo en (39,04 - 0,035), todos los máximos por debajo del VP.

El Cr es elemento difícil de evaluar sus deficiencias y funciones por tener valores muy pequeños y tienen un VP de 50 µg/l; no existen para él CDR de ingesta, pero sí de IDDSAE, valor que es de 50 - 200 µg/día en adulto.

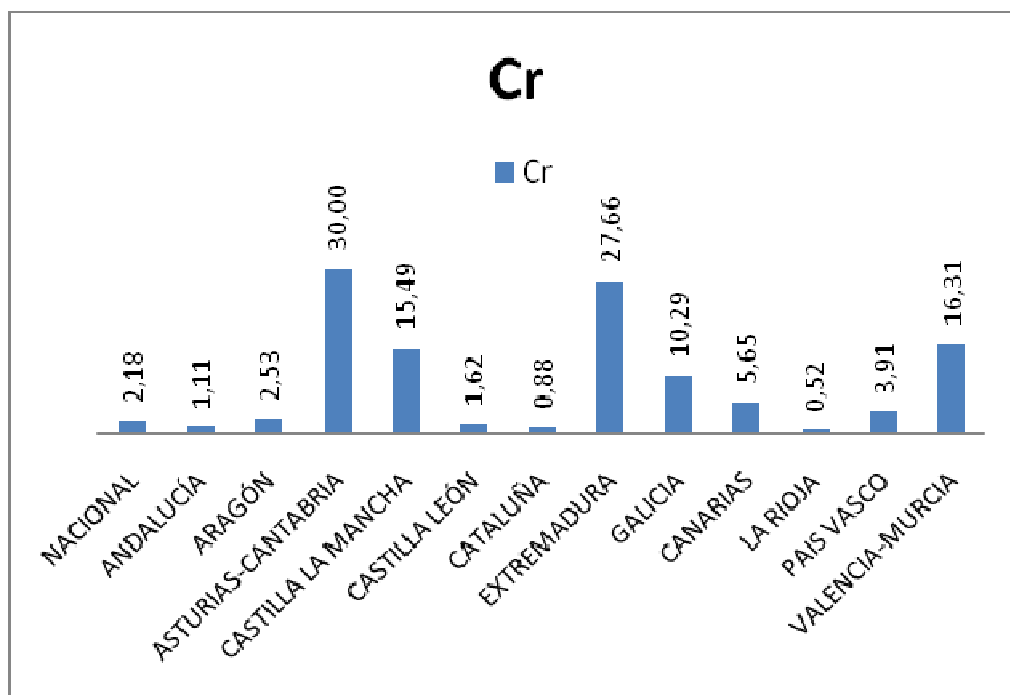


Figura IV.7. Concentraciones mediana de Cr en las comunidades

Están casi todos los valores medianas entre 0,52 y 30 µg/l, muy heterogéneos y por debajo de su VP. Destacan Asturias-Cantabria y Extremadura con valores altos y Cataluña y La Rioja con valores bajos. El intervalo real está entre (32,44 – 0,042), lo que indica que ninguna muestra sobrepasa el VP.

El Mo realiza su absorción en forma de molibdato, siendo esta rápida, con tasas de absorción similares a la del Cu. No existen para él CDR de ingesta, pero si se ha establecido su IDDSAE, el intervalo de valores de ingesta que se ha considerado adecuado para las necesidades del organismo y, al mismo tiempo, libre de riesgo de toxicidad, que es de 75 - 250 µg/día en adulto. Los valores de las medianas para las comunidades autónomas son:

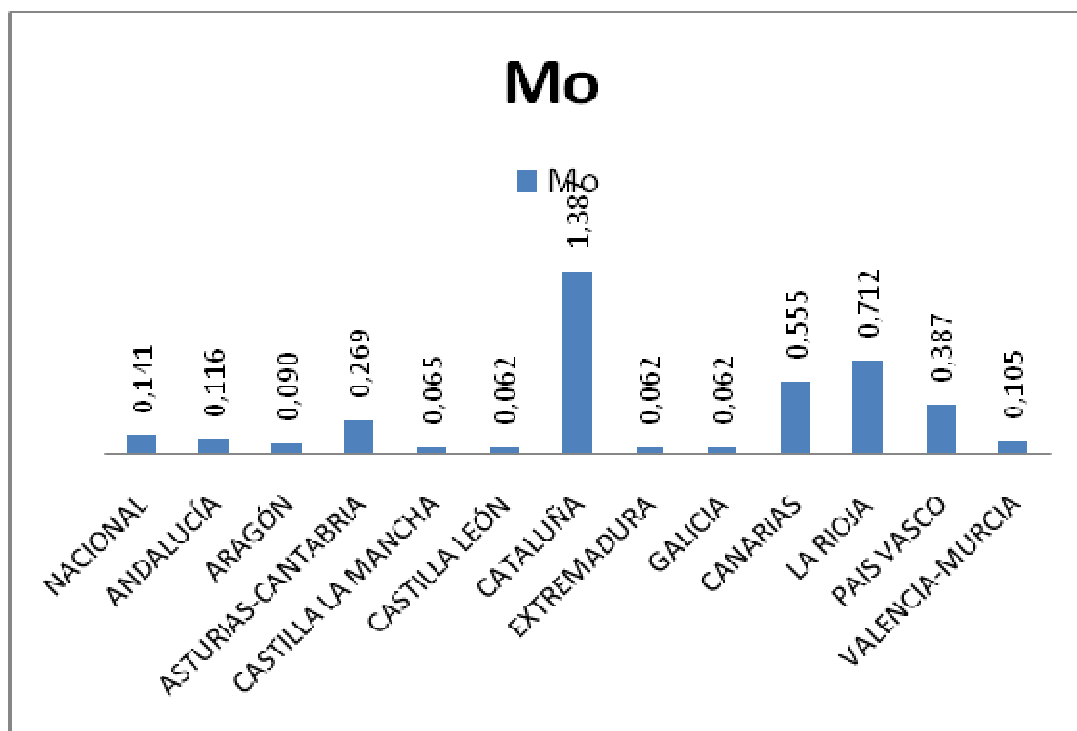


Figura IV.8. Concentraciones mediana de Mo en las comunidades

Los valores que destacan son los de las comunidades de Cataluña, Canarias, La Rioja y País Vasco. El resto está entre los valores 0,062 y 0,269 µg/l.

El resto de oligoelementos no tienen ni CDR ni IDDSAE, algunos son posiblemente esenciales, como Ni y As, y otros que parecen tener algún carácter esencial, aunque sin definir, como B, Si y Sn, ni se conocen sus funciones orgánicas, pero podemos determinar los valores de concentraciones medias de las respectivas comunidades, para poder determinar, al menos, las dosis que pueden producir efectos tóxicos. Estas son las siguientes:

El Co era nutriente esencial, pero se desconocen sus funciones orgánicas y se conoce su CDR, en concreto 2 µg.

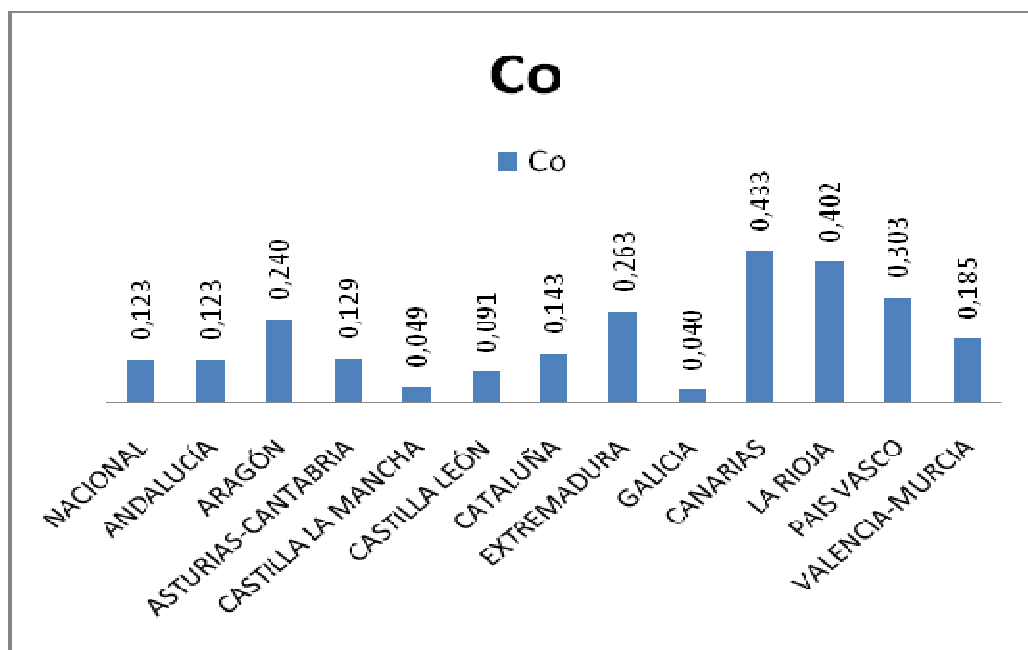


Figura IV.9. Concentraciones mediana de Co en las comunidades

Destacan las comunidades de Canarias, La Rioja y País Vasco. No presenta VP, de manera que solo podemos determinar que los valores normales de sus concentraciones medianas son las vistas arriba, que están entre 0,04 y 0,433 µg/l y muy heterogéneos. El intervalo absoluto es (4,038 – 0,04).

Microelementos que son oligoelementos posiblemente esenciales

El V, Ni, B, As y Sn, también son nutrientes esenciales, pero desconocido en otros aspectos, pues existen indicios de su necesidad pero no ha podido aun establecerse una ingesta recomendable o segura. Los valores de V son los siguientes:

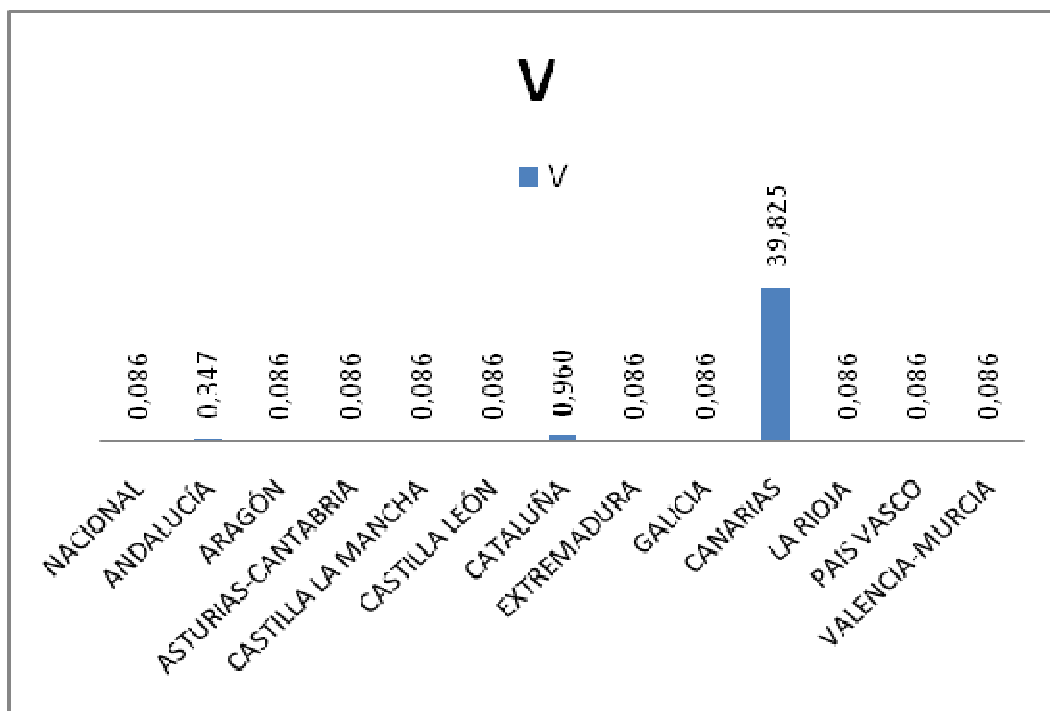


Figura IV.10. Concentraciones mediana de V en las comunidades

Se observa que todos los valores son su LDM, salvo las muestras de Canarias (39,825 µg/L), Cataluña (0,960 µg/L) y Andalucía (0,347 µg/L), siendo Canarias la comunidad con mayores valores de concentración cuyo intervalo absoluto es (65,93 – 22,13), frente a los intervalos de Cataluña (11,6 – 0,086) y Andalucía (3,092 – 0,086).

El Ni es elemento posiblemente esencial, y tiene un VP de 20 µg/L, de manera que todos los valores medianas están muy por debajo de dicho valor. Se observa que todos los valores están por encima del LDM salvo las comunidades de Aragón, Extremadura y La Rioja, destacando Cataluña, Galicia, Castilla y León y Castilla La Mancha con valores grandes y bastante homogéneos. El resto está entre los valores 1,995 y 0,126 µg/l en valores más bien heterogéneos. Se aprecia, en general, que la mitad de los datos están entre 2 y 2,7 µg/l, y la otra mitad entre 0,126 y 1,6 µg/l, y que a nivel nacional el valor está en el primer intervalo. El intervalo absoluto del Ni a nivel nacional está entre (13,98 – 0,126) indicando que todos los valores están por debajo de su VP.

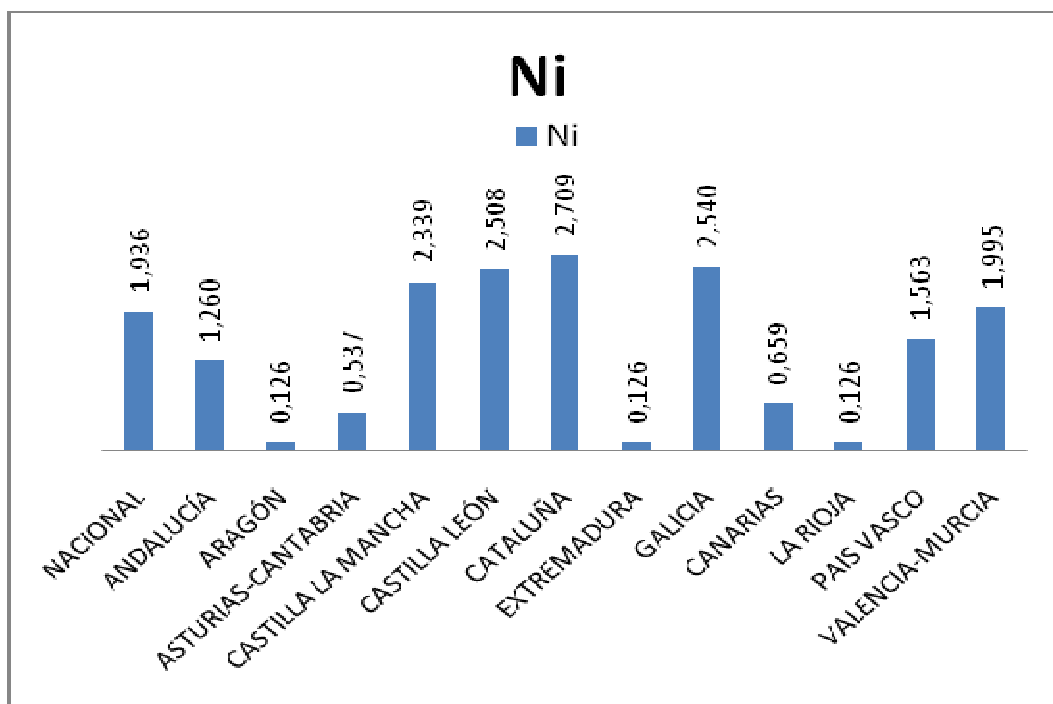


Figura IV.11. Concentraciones mediana de Ni en las comunidades

El As, que es elemento posiblemente esencial, tiene un VP de 10 µg/l, de manera que los valores correspondientes son de gran interés, resultando solo la comunidad de Extremadura con valor mediana apreciable (5,117 µg/L), y solo dos comunidades con valores mediana por debajo de su LDM (Cataluña y País Vasco), mientras que el resto tiene valores entre 0,136 y 0,541 µg/l bastante homogéneos. Todos están muy por debajo de su VP. El intervalo absoluto del As a nivel nacional está entre (7,981 – 0,125), con todos los valores por debajo del VP, estando su máximo en la comunidad de Extremadura cuyo intervalo absoluto es (7,981 – 0,125), el mismo que a nivel nacional.

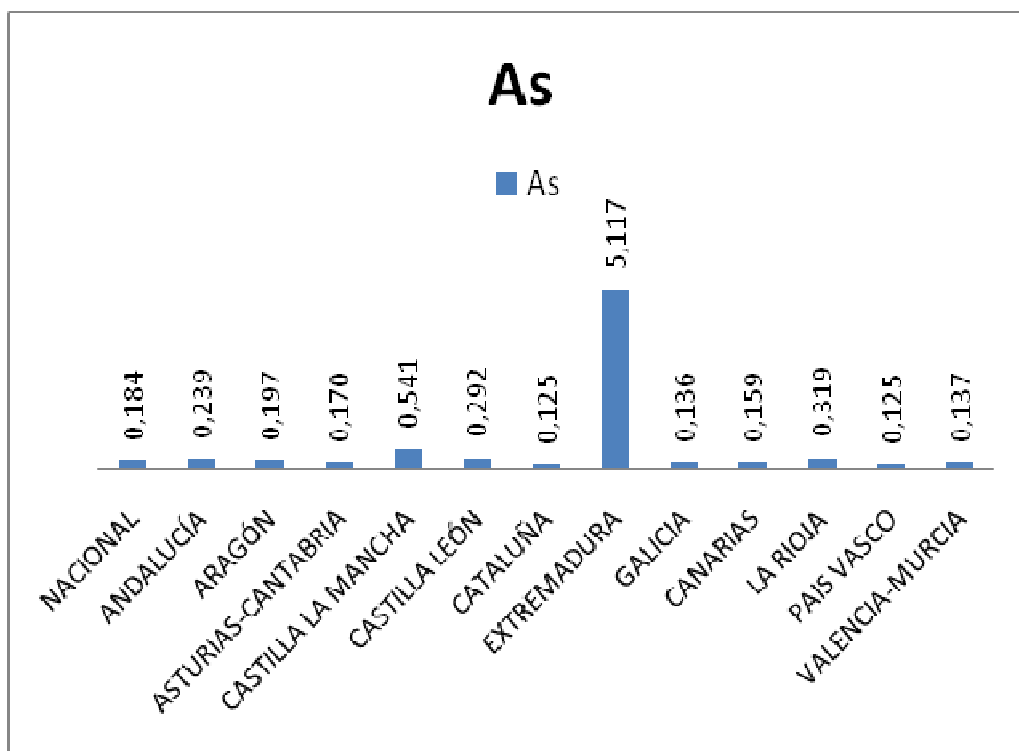


Figura IV.12. Concentraciones mediana de As en las comunidades

El B es elemento de los que parece tener un carácter esencial pero sin definir, por lo que son de interés sus datos. Los valores mediana son los siguientes:

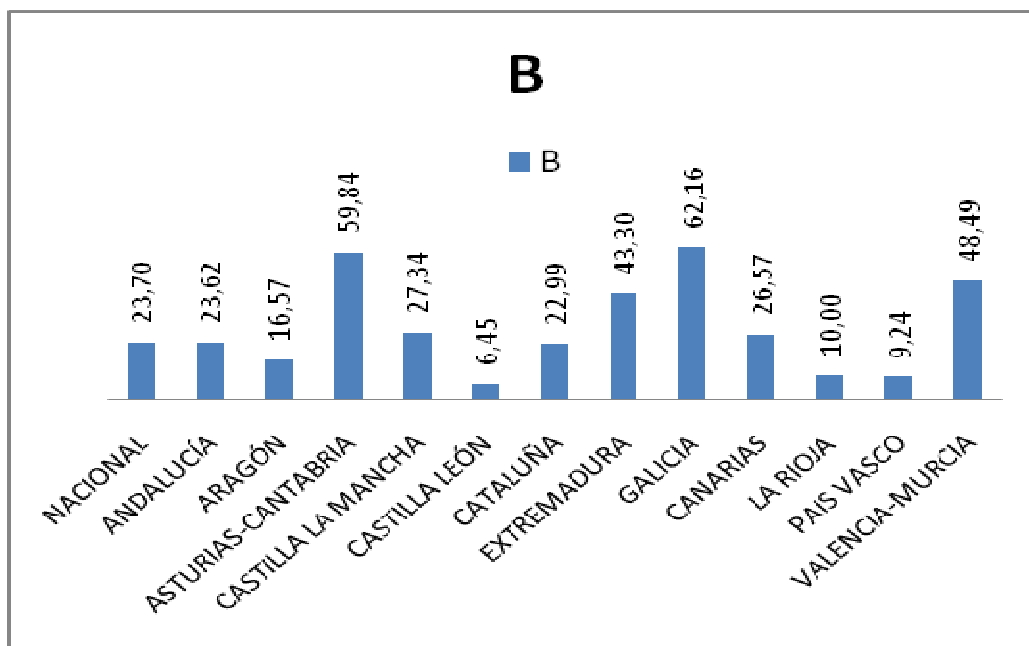


Figura IV.13. Concentraciones mediana de B en las comunidades

Destacan las comunidades de Galicia, Asturias-Cantabria y Valencia-Murcia con los valores mayores de medianas, pero muy por debajo de su VP, que es de 1 mg/l. El resto de comunidades tienen unos valores medios entre 6,45 y 43,30 µg/l relativamente homogéneos, estando en este intervalo el nivel nacional. El intervalo absoluto a nivel nacional era (1285 – 0,825), existiendo 2 muestras con valores extremos superiores al VP (muestras 31 y 59), estando dicho intervalo en la comunidad de Castilla y León.

Microelementos no esenciales con efectos tóxicos (dosis tolerables)

De las figuras I.5. y I.6., destacábamos los efectos beneficiosos y tóxicos de algunos elementos, Sb y Sn como ligeramente tóxicos, Pb como medianamente tóxico y Hg y Cd como muy tóxicos (enseguida se alcanzan dosis tóxicas).

Para estos elementos los valores de concentración mediana para las comunidades son los siguientes:

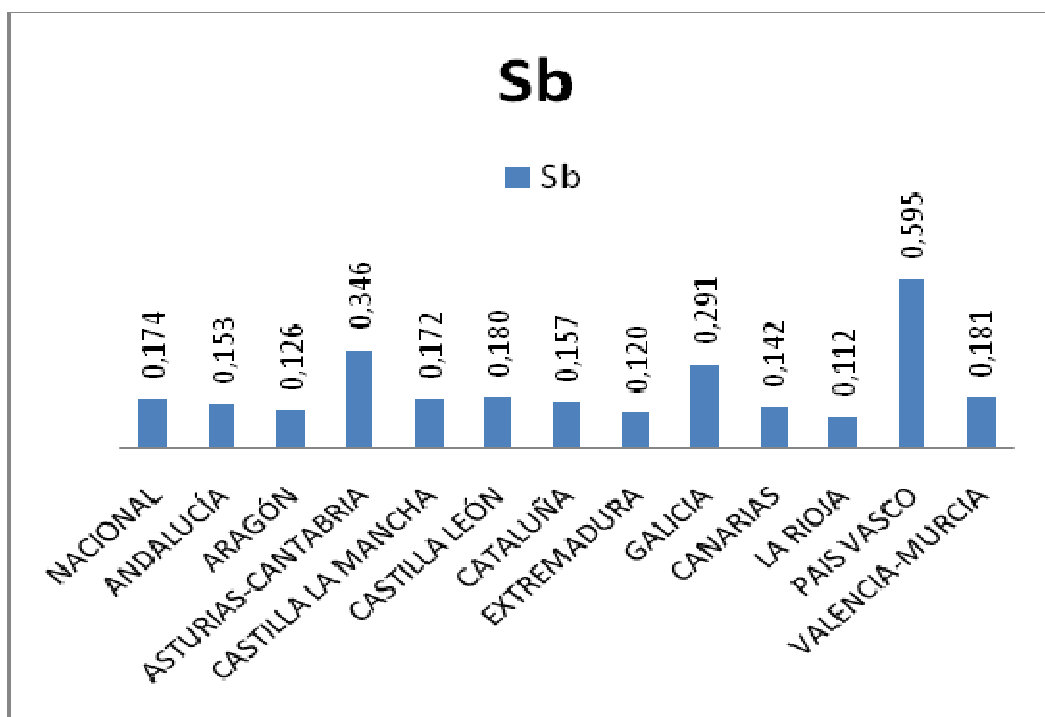


Figura IV.14. Concentraciones mediana de Sb en las comunidades

Para el Sb destacan las comunidades de País Vasco, Asturias-Cantabria y Galicia, con medianas 0,595 µg/L, 0,346 µg/L y 0,291 µg/L, por debajo del VP que es

5 µg/l. El resto de comunidades tienen unos valores medianas entre 0,112 y 0,181 µg/L bastante homogéneos, como se ven muy por debajo de su VP. El intervalo absoluto del Sb a nivel nacional era (9,198 – 0,048) con el valor extremo por encima del VP de la muestra 89, de Pontevedra (Galicia).

El Pb es medianamente tóxico, de manera que no deben tener valores por encima de su VP, que está en 10 µg/l. Observamos que todos los datos medianas están en su LDM, 0,135 µg/l, muy por debajo de su VP, lo que significa que la mayoría de los datos estaban en el LDM.

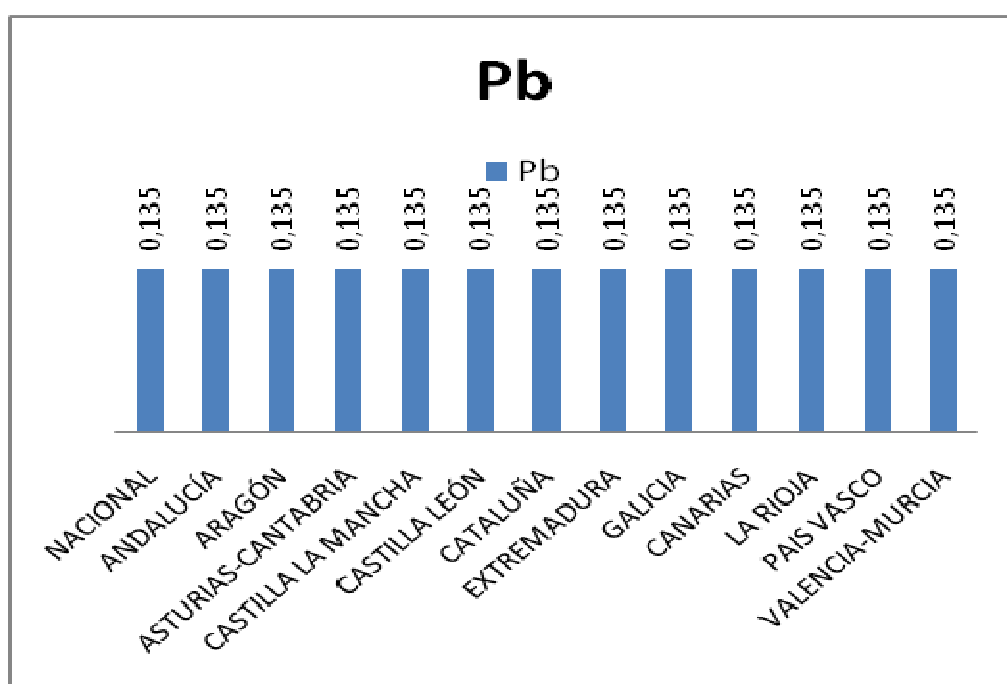


Figura IV.15. Concentraciones mediana de Pb en las comunidades

El intervalo absoluto de valores distintos de su LDM corresponde a 9 muestras, con valores entre 0,141 y 3,621 µg/L, pero están por debajo del VP.

El Cd es elemento muy tóxico, y también todos los datos están en el LDM, que es muy bajo, 0,053 µg/l, muy por debajo de su VP que está en 3 µg/l. Solo hay 3 datos distintos de su LDM, correspondiente a las muestras 14, 20 y 109, de las cuales la 109 de Castilla y León (Salamanca) tiene un valor extremo de 3,61 µg/l, que como se ve está algo por encima de su VP.

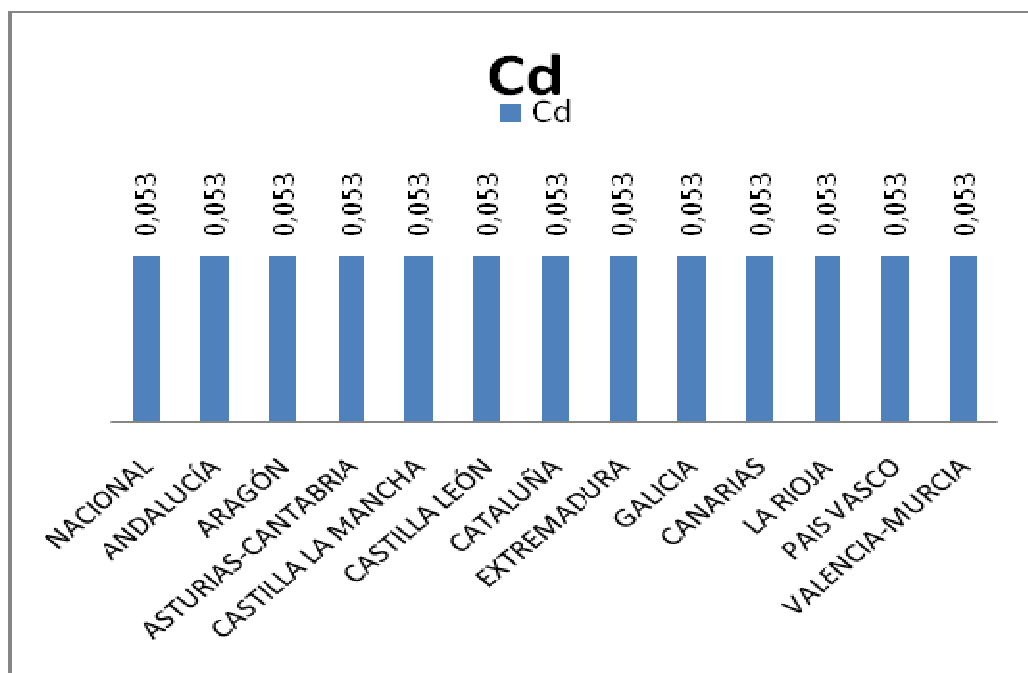


Figura IV.16. Concentraciones mediana de Cd en las comunidades

Como resumen de todo lo visto en las gráficas de estos oligoelementos podemos destacar una serie de puntos que revisten interés:

- Los oligoelementos que presentan mayores concentraciones mediana corresponden a Sr, B, Ba y Fe, mayores de 4 µg/L, seguidos de Al, Cr, Zn, Ni, Ti y U entre 2,5 y 0,538 µg/l. Todos los valores medianas de los oligoelementos correspondientes están por debajo del VP.
- Los microelementos nutrientes esenciales son Fe, Zn y Se, con Fe destacando la comunidad de Canarias con mediana de 234 µg/L, es decir, valores elevados en las concentraciones absolutas, entre 625 y 191,3 µg/L, por encima de su VP; Zn con valores mediana bastante homogéneos entre 0,70 y 3,58 µg/L a excepción del valor extremo de Extremadura (9,41 µg/L), y Se con valores mediana muy homogéneos entre 0,463 (su LDM para 11 comunidades) y 0,650 µg/l de Extremadura.
- El Cu, Mn, Cr, Mo y Co son oligoelementos que se encuentran en cantidades traza, de los que las concentraciones mediana de Cu casi todas están por debajo de su LDM; las de Mn con valores muy pequeños, por debajo de 1 µg/L a

excepción de un valor mediana extremo grande; el Cr con valores muy heterogéneos, entre 0,52 y 30 $\mu\text{g/L}$; el Mo, salvo las comunidades de Cataluña, Canarias, La Rioja y País Vasco, los demás valores son muy pequeños, alrededor de 0,062-0,3 $\mu\text{g/L}$ y Co con valores muy dispersos, entre 0,04 y 0,43 $\mu\text{g/L}$. El Cu puede presentar efectos tóxicos por encima de 1 mg/L, pero los valores medianas mayores están muy por debajo, siendo el valor mayor para la comunidad de Canarias (1,840 $\mu\text{g/L}$). En el Mn se presentan 3 valores extremos grandes, de 118,3, 250,9 y 431,1 $\mu\text{g/L}$, superiores al VP.

- Los oligoelementos posiblemente esenciales son Ni, B y As. El Ni presenta casi todos los valores muy dispersos y por encima de su LDM, entre 0,537 y 2,709 $\mu\text{g/L}$; el B presenta los valores mediana muy homogéneos, entre 6,45 y 62,16 $\mu\text{g/L}$, con dos valores grandes con diferencia para Galicia y Asturias-Cantabria y el As también valores homogéneos, entre 0,125 (su MLD en 2 comunidades) y 0,541 $\mu\text{g/L}$, con un valor grande con diferencia de Extremadura.
- Los oligoelementos tóxicos son Sb como ligeramente tóxico, presentando valores muy pequeños y homogéneos, entre 0,120 y 0,595 $\mu\text{g/L}$; Pb como medianamente tóxico, con todos los valores mediana por debajo de su LDM y Cd como muy tóxico, con valores mediana por debajo de su LDM.

IV.3 VALORACIÓN NUTRICIONAL

IV.3.1. Introducción

Muchos elementos son esenciales para una existencia saludable y se sabe que se requiere un suministro seguro mínimo diario de estos elementos para sostener la vida, aunque surge la pregunta si todos estos elementos pueden tener un efecto sobre la salud en las concentraciones recomendadas. En general se reconoce que, además de los elementos mayoritarios principales (Ca, K, Mg, Na, P y S) hay un número de elementos (Co, Cr, Cu, Fe, I, Mn, Mo, Se, V y Zn) que son esenciales para muchas funciones vitales (Oehlmann y Markert, 1997; Eisenbrand y Metzler, 2001; Ebert, 2004). Por otra parte, muchos elementos pueden ser tanto beneficiosos como tóxicos, de manera que para cada elemento existe una diversa gama de concentraciones óptimas. En bajas concentraciones, estos son inofensivos

e incluso beneficiosos para la salud, pero el consumo por encima del VP puede tener efectos graves. Los niveles elevados de elementos esenciales o no esenciales pueden causar anormalidades morfológicas, la reducción del crecimiento, aumento de la mortalidad y los efectos mutagénicos en humanos (Edmunds y Smedley, 1996; Ebert, 2004). La importancia y problemas relacionados con el ajuste de los VP para el agua potable han sido ampliamente discutidos (Misund et al., 1999; Reimann y Banks, 2004).

El agua potable y el AMN envasada son una fuente importante de la ingesta diaria de muchos de estos elementos y, hoy en día, el consumo de las AMNs envasadas es común en algunos países (Alemania, Italia, Francia, España, etc.), de manera que para algunas personas ya el agua envasada es su principal fuente de agua potable. Además, como estos elementos (oligoelementos y componentes mayoritarios) están presentes en el agua en forma iónica, presentan una biodisponibilidad mayor, es decir, son mejor reabsorbidos en agua que en los alimentos sólidos.

IV.3.2. Macrocomponentes

Si conocemos la composición mineral característica que presentan las aguas minerales, que depende de su tipo de mineralización, y la contrastamos con la cantidad diaria adecuada que deberíamos ingerir para cubrir las necesidades de dicho elemento (CDR característica), se podrá concluir cual es el papel que puede desempeñar un agua mineral dentro de nuestra dieta diaria por su aporte de minerales, es decir, se podrán calcular los porcentajes que cubrirían de las CDRs las diferentes aguas según su contenido en minerales. Esto nos permite destacar la importancia de un agua como bebida a la hora de comprobar el aporte importante de minerales que representa para la salud humana.

En las tablas IV.8 y IV.9 podemos destacar algunos ejemplos característicos para distintas aguas envasadas, según tipo de mineralización, ya sean componentes mayoritarios como oligoelementos. A partir de las CDRs o IDDSAEs conocidas de los diferentes minerales se han calculado los porcentajes que cubrirían de dicha CDR por el consumo de 1 litro del agua. Para las distintas aguas se ha

elegido una concentración de mineral, bien media aproximada de todos los valores en el caso de mineralización débil porque existen muchas muestras, o bien un valor característico (valor máximo o valor característico) para el caso de mineralización del que existen pocas muestras. Se puede observar que para el caso de los componentes mayoritarios la concentración del mineral aumenta de muy débil a fuerte, mientras que para los componentes minoritarios o trazas no existe ninguna relación de aumento o disminución.

Tabla IV.8. Porcentajes de CDRs que cubren el consumo de 1 litro de AMN para componentes mayoritarios

MACROELEMENTOS / APOORTE NUTRICIONAL	CDR ó IDDSAE	MUESTRA	Nº	EJEMPLOS TIPOS SEGÚN MINERALIZACIÓN	mg/l de elemento en la muestra	APOORTE NUTRICIONAL / L AGUA, % de CDR.
SODIO	500 a 3000 mg	AQUAREL JARAS	25	muy débil	2,95	de 0,59 a 0,1%
		AGUA DE CUEVAS	5	débil	1,43	de 0,29 a 0,05%
		ROCALLAURA	105	media	96,31	de 19,26 a 3,21%
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	659,90	de 131,98 a 22%
POTASIO	2000 mg	BEZOYA	27	muy débil	0,29	0,02%
		AIGUANEU	12	débil	1,72	0,09%
		VILAJUIGA	130	media	31,71	1,59%
		VICHY CATALÁN	128	fuerte	59,20	2,96%
CALCIO	500 a 1000 mg	AGUASANA	11	muy débil	0,45	de 0,09% a 0,04%
		AQUAREL ABETOS	26	débil	32,98	de 6,60% a 3,30%
		ROCALLAURA	105	media	216,69	de 43,33% a 21,67%
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	40,30	de 8,06% a 4,03%
MAGNESIO	350 mg hombre, 280 mg mujer	SIERRA FRÍA	118	muy débil	0,74	de 0,21%H a 0,26%M
		FUENCISLA	64	débil	24,01	de 6,86%H a 8,57%M
		VILAJUIGA	130	media	37,10	de 10,6%H a 13,25%M
		VICHY CATALÁN	128	fuerte	8,26	de 2,36%H a 2,95%M

MACROELEMENTOS / APOORTE NUTRICIONAL	CDR ó IDDSAE	MUESTRA	Nº	EJEMPLOS TIPOS SEGÚN MINERALIZACIÓN	mg/l de elemento en la muestra	APOORTE NUTRICIONAL / L AGUA, % de CDR.
CLORURO	750 a 3000 mg	TELENO	122	muy débil	2,05	de 0,27% a 0,07%
		LUNARES	86	débil	48,62	de 6,48% a 1,62%
		ROCALLAURA	105	media	254,36	de 33,91% a 8,48%
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	509,59	de 67,94% a 16,99%
FLUORURO	4 mg hombre, 3 mg mujer	AGUA DE BRONCHALES	4	muy débil	0,06	de 1,56%H a 2,08%M
		CALABOR	31	débil	2,58	de 64,45%H a 85,94%M
		VILAJUIGA	130	media	1,85	de 46,34%H a 61,79%M
		VICHY CATALÁN 128	128	fuerte	0,71	de 17,73%H a 23,64%M

H= Hombre; M= Mujer; CDR= Cantidad Diaria Recomendada; IDDSAE= Ingesta Diaria Dietética Segura y Adecuada Estimada

Por ejemplo, las aguas de mineralización fuerte, de facies bicarbonatada sódica (HCO_3^- sobrepasa el 20% de contenido total aniónico) (Puig Divi, V.) que tienen un origen profundo, muchas veces en relación con fenómenos volcánicos, y que poseen gran riqueza nutricional por su elevado contenido en minerales (contiene además Br, B, F, I, Fosfatos, Fe, Mn, Al, As, Co y Cu) (Couzy, D.V. y col., 1995), puede ayudar a complementar el aporte de estos nutrientes en las dietas hipocalóricas (Olmos Castellvell, M.) (Sociedad española de nutrición comunitaria (SENC), 2001) (Schoppen, S. et al., 2004) (Salas Salvadó J., et al., 2000). Según estudios publicados, tras la aplicación de las aguas bicarbonatadas sódicas carbónicas en poblaciones pediátricas afectadas de procesos amigdalares y de alergias respiratorias, se ha observado una curación en el 56% de los pacientes (Uriarte, Xavier) (Valenzuela, A., 1968) (Beert, M., 1972) (Schoppen, S., 2004).

Estas aguas suelen ser sódicas (Carreras Roca, M.) y 1 litro de agua de la muestra 111, San Narciso gas, llega a cubrir del 22 al 132% de la CDR), con elevados valores de sodio y potasio (llegando a cubrir el 3,9% de la CDR en potasio), con valores grandes de calcio pero sin llegar a ser cálcicas (cubren del 12 al 24%), y magnésicas (cubren del 14,3% al 17,9%). Suelen presentar buen aporte de Fluoruro, pues 1 litro llega a cubrir del 64 al 83% de la CDR, al igual que de

cloruro que llega a cubrir del 17 al 68% de la CDR. Por su concentración en electrolitos éste agua presenta unas características gustativas que favorecen su ingestión, colaborando a obtener una mayor sensación de saciedad de la sed.

De mineralización débil son la mayoría de las muestras, cuya concentración en sales no es muy importante, aunque suele destacar los bicarbonatos, siendo aguas buenas de beber para los que deseen cierta reposición electrolítica, pero suave. Es buena fuente de calcio (cubre del 3,3 al 6,6% de su CDR), tan importante en el desarrollo y mantenimiento óseo y dentario. El aporte de Flúor es importante pues, de media, 1 litro cubre del 64,5 al 86% de su CDR, cuya concentración media (2,58 mg/l) se halla en el límite de las recomendaciones de la OMS para asegurar el correcto desarrollo óseo y dental durante la infancia y adolescencia y frenar la desmineralización ósea en el adulto. De mineralización muy débil son muy pocas muestras, siendo los valores de aniones y cationes muy baja y de dureza “blanda”. El consumo de 1 litro de ésta agua cubriría muy poco porcentaje de sus CDRs o IDDSAes (Tabla IV.8). De mineralización media, con valores de sales más elevadas, el cálculo de los porcentajes de CDR son mayores que antes, de manera que estas aguas aportan unos valores de porcentajes de CDR importantes (ver Tabla IV.8).

IV.3.3. Oligoelementos

Respecto a los oligoelementos, no existe ninguna relación de aumento o disminución cuando se pasa de muestras de mineralización muy débil a fuerte, de manera que solo tenemos que diferenciar los “oligoelementos nutrientes esenciales o indispensables con CDRs conocidos” (Fe, Zn, Se) de los “Microelementos nutrientes esenciales de los que no se conocen los CDRs pero si sus IDDSAes” (Cu, Mn, Cr, Mo, Co), los “Microelementos que son oligoelementos posiblemente esenciales” (B, Ni, As) y los “Microelementos no esenciales con efectos tóxicos (dosis tolerables)” (Sb, Pb, Cd).

Tabla IV.9. Porcentajes de CDRs que cubren el consumo de 1 litro de AMN para oligoelementos

OLIGOELEMENTOS / APOORTE NUTRICIONAL	CDR ó IDDSAE	MUESTRA	Nº	EJEMPLOS TIPOS SEGÚN MINERALIZACIÓN	mg/l de elemento en la muestra	APOORTE NUTRICIONAL / L AGUA, % de CDR.
HIERRO	10 mg hombre, 15 mg mujer	AQUAREL JARAS	25	muy débil	0,00262	0,03%H , 0,02%M
		AGUA DE CUEVAS	5	débil	0,00050	0,005%H , 0,003%M
		ROCALLAURA	105	media	0,00615	0,06%H , 0,04%M
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	0,00554	0,06%H , 0,04%M
CINC	15 mg hombre, 12 mg mujer	BEZOYA	27	muy débil	0,00253	0,017%H , 0,021%M
		AIGUANEU	12	débil	0,00828	0,055%H , 0,069%M
		VILAJUIGA	130	media	0,01158	0,077%H , 0,097%M
		VICHY CATALÁN	128	fuerte	0,00355	0,024%H , 0,030%M
SELENIO	70 µg hombre, 55 µg mujer	AGUA DE BRONCHALES	4	muy débil	0,00046	0,661%H , 0,842%M
		CALABOR	31	débil	0,00046	0,661%H , 0,842%M
		VILAJUIGA	130	media	0,00046	0,661%H , 0,842%M
		VICHY CATALÁN	128	fuerte	0,00900	1,851%H , 16,356%M
COBRE	IDDSAE 1,5 - 3 mg	AGUASANA	11	muy débil	0,00007	0,005%-0,002%
		AQUAREL ABETOS	26	débil	0,00007	0,005%-0,002%
		ROCALLAURA	105	media	0,01161	0,774%-0,387%
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	0,00007	0,005%-0,002%
MANGANESO	IDDSAE 2,5 - 5 mg	SIERRA FRÍA	118	muy débil	0,00803	0,321%-0,161%
		FUENCISLA	64	débil	0,00130	0,052%-0,026%
		VILAJUIGA	130	media	0,43110	17,244%-8,622%
		VICHY CATALÁN	128	fuerte	0,00018	0,007%-0,004%
MOLIBDENO	IDDSAE 75 - 250 µg	TELENO	122	muy débil	0,00006	0,083%-0,025%
		LUNARES	86	débil	0,00041	0,551%-0,165%
		ROCALLAURA	105	media	0,00036	0,485%-0,146%

OLIGOELEMENTOS / APOORTE NUTRICIONAL	CDR ó IDDSAE	MUESTRA	Nº	EJEMPLOS TIPOS SEGÚN MINERALIZACIÓN	mg/l de elemento en la muestra	APOORTE NUTRICIONAL / L AGUA, % de CDR.
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	0,00304	4,059%-1,218%
CROMO	IDDSAE 50 - 200 µg	VIRGEN DEL CAMINO	132	muy débil	0,00004	0,084%-0,021%
		AGUA DEL ROSAL	8	débil	0,00004	0,084%-0,021%
		ROCALLAURA	105	media	0,00017	0,336%-0,084%
		SAN NARCISO GAS	111	fuerte	0,00126	2,520%-0,630%
COBALTO	2 µg vit B12	BEZOYA TRECASAS	28	muy débil	0,00004	2,000
		FONTDALT	54	débil	0,00019	9,400
		VILAJUIGA	130	media	0,00071	35,700
		VICHY CATALÁN 128	128	fuerte	0,00004	2,000
Sn, Ni, V, As	Existen indicios de su necesidad, pero no ha podido establecerse una CDR.					

H=Hombre; M=Mujer; CDR=Cantidad Diaria Recomendada; IDDSAE= Ingesta Diaria Dietética Segura y Adecuada

Estimada

El aporte que supone el consumo de esta agua respecto a los microelementos minerales es bajo, aunque destaca el aporte de Se, Cr y Co, con aportes importantes de su CDR por consumo de 1 litro de agua (0,7 a 16,4%, 0,021 a 2,5% y 2 a 35,7% respectivamente). Es una fuente de interés de Fe, pues cubre entre un 0,003 y 0,06% de su CDR, pero si elegimos el agua de la muestra 94 de Andalucía, que tiene una concentración de 353,5 µg/L, se cubre entre el 2,4% y el 3,5%; la vehiculación de este Fe en el agua puede ser un excelente medio, puesto que no irá acompañado de la mayor parte de componentes que reducen su absorción intestinal. En cuanto al Zn, Cu, Mn y Mo, destacan Mn que cubre entre 8,6 y 17,2% de su CDR y Mo que cubre entre 1,2 y 4,1% de su CDR. El agua potable de Sevilla dio del 2 a 4% de la CDR de Cu y las muestras 87 y 112 con gas dieron del 0,15 a 0,3% de la CDR (probablemente de los tubos), y las muestras 74, 114 y 119 alcalinas 6,3% y 3,5% de la CDR de Fe (de la roca madre). Ambos elementos pueden causar trastornos intestinales, especialmente diarreas en los seres humanos sensibles, si las concentraciones exceden de aproximadamente 0,2 a 1 mg/L (Banner y Tong 1986; Laine et al. 1988; Pettersson y Rasmussen 1999). Algunas aguas específicas también dieron contribuciones sustanciales de Si, F, Co, y Li.

Microelementos nutrientes esenciales con CDRs conocidos

La CDR del Fe es de 12-15 mg en mujer y de 10-12 mg en hombre, de manera que conociendo la concentración de Fe de un AMN podemos establecer el porcentaje que cubriría de dicha CDR la ingesta de dicha agua. Por ejemplo, considerando la concentración media de Fe en la muestra de agua 105 (Rocallaura), de mineralización media, de 6,15 µg/L, 0,00615 mg/l, la cantidad en 1 L de dicha agua es de 0,00615 mg de Fe, cuya ingesta cubriría del 0,04% (mujeres) a 0,06%, (hombres) de dicha CDR. Con estos cálculos podemos establecer para todas las medias de agua de las comunidades, los distintos porcentajes que cubriría de dichas CDRs.

Para el Zn, su CDR es 12 mg en mujer y 15 mg en hombre y eligiendo el agua de la muestra 27 (Bezoya), de mineralización muy débil, de 2,53 µg/l, se calcula en 0,017% (hombre) a 0,021% (mujer), de su CDR, valor muy pequeño. Otro ejemplo, para la muestra 65 de concentración media 13,93 µg/l de la comunidad de Asturias-Cantabria, en 1 L de agua hay 13,93 µg = 0,0139 mg y su ingesta cubriría entre 0,09-0,12% de dicha CDR.

Para Se, siendo su CDR de 55 µg/día para mujeres y de 70 µg/día para hombres, el consumo de 1 litro de agua de la muestra 128 (Vichy Catalán), de mineralización fuerte y de concentración 9,00 µg/L, cubriría entre 1,9% (hombre) y 16,4% (mujer) de su CDR. Para el caso de un consumo diario de 1 L de agua de 0,5 µg/l de media produce 0,5 µg de Se, que cubriría entre 0,7-0,9% de dicha CDR.

Otros ejemplos de este grupo, para Fe con el consumo de 1 litro del agua de Canarias (mediana 234,3 µg/L) se cubriría entre 1,56 y 1,95% de su CDR en mujeres y entre 1,95 y 2,34% de su CDR en hombres. Para Zn, con el valor de la concentración mediana mayor de Asturias-Cantabria, 13,93 µg/l, el consumo de 1 litro de ésta agua cubriría entre 0,093% hombre y 0,116% mujer, de su CDR. Para Se destaca Extremadura con el mayor valor mediana (0,650 µg/L), cuyo consumo de 1 litro de este agua cubriría entre 1,2% mujeres y 0,9% hombres de su CDR.

Microelementos nutrientes esenciales de los que no se conocen los CDRs pero sí sus IDDSAEs

Para el Cu, no se conoce bien su CDR pero sí su IDDSAE, que es de 1.5 - 3 mg en adulto y de 0.7 - 2 mg en niños; basándome en un agua de la muestra 111 (San Narciso gas), con concentración 0,07 µg/l, el consumo de 1 L produce 0.00007 mg de Cu, cubriría entre 0.002 y 0.005% de dicha IDDSAE, valor muy pequeño a pesar de ser de mineralización fuerte. Otro ejemplo, basándome en un agua de País Vasco, con mediana de 0,543 µg/l, el consumo de 1 L produce 0,000543 mg de Cu; cubriría entre 0,04-0,02% de dicha CDR.

Para el Mn, no se establecen CDR de ingesta, pero sí de IDDSAE, que es el intervalo 2,5-5 mg/día en adulto y para 1 litro de agua de la muestra 64 (Fuencisla), de mineralización débil, de concentración 1,30 µg/l, son 0,0013 mg, de manera que cubriría entre el 0,026 a 0,052% de la IDDSAE. Otro ejemplo para 1 litro de agua de una muestra de mediana 0,497 µg/l, contiene 0,5 µg = 0,0005 mg, de manera que cubriría entre el 0,02% y el 0,01% de la IDDSAE.

El Mo, con un IDDSAE de 75-250 µg, eligiendo la muestra 86 (lunares) de mineralización débil, para un litro de esta agua, que contiene 0,00041 mg, cubriría del 0,17 al 0,55% de la IDDSAE. Otro ejemplo, eligiendo el agua de Cataluña de mediana 1,387 µg/l de concentración, la cantidad de Mo en 1 litro de dicha agua sería de 1,4 µg, por lo que cubriría entre el 0,56% - 1,9% de la IDDSAE.

Para el caso de Cr, no existen para él CDR de ingesta, pero sí de IDDSAE, valores que son de 50 - 200 µg/día en adulto y eligiendo la muestra 132 (Virgen del Camino) de mineralización muy débil, en 1 litro existen 0,04 µg de Cr, por lo que cubriría entre un 0,021 y 0,084% de la IDDSAE. En otro caso, eligiendo el valor mediana de 30 µg/l de un agua, en 1 litro existen 30 µg de Cr, por lo que cubriría entre un 15 - 60% de su IDDSAE.

El Co, con IDDSAE de 2 µg vit. B12, y eligiendo la muestra 54 (Fontdalt) de mineralización débil, para un litro de esta agua de 0,19 µg/L, cubriría el 9,4% de la CDR. En otro caso, para 1 litro de agua de mediana 0,433 µg/l existen 0,433 µg de Co, luego cubriría el 21,7% de su CDR.

IV.4. CONCLUSIONES

- El análisis químico de las AMN de España indica que los oligoelementos Sr, B, Ba, Fe, Al, Cr, Ni, Zn, Ti, U y Se, y en este orden de mayor a menor, son los de mayor concentración mediana, siendo el resto valores muy pequeños, muchos de ellos por debajo del LDM.
- Los datos de concentración de los parámetros estadísticos mínimo, máximo, mediana y relación máximo/mínimo están de acuerdo en muchos de ellos con los resultados de otros estudios europeos e internacionales, aunque en algunos casos los resultados son o mayores o menores que los correspondientes de los otros estudios.
- Nos encontramos con la salvedad de que existen muchos elementos que no poseen valores paramétricos ni nacionales ni europeos ni internacionales, como por ejemplo Be, Cs, Co, Sr, Mo, Tl, Ti, Th y V, siendo algunos de ellos bastante tóxicos, como el Be. La cifra aumenta cuando nos movemos a nivel nacional o hablamos de AMNs, como el Fe, el Al, etc que no poseen VP para estas aguas, o el U que no posee VP a nivel nacional, aunque sí a nivel internacional.
- En cuanto al estudio por comunidades autónomas destaca que el Al, As, Cs, Zn, Sr, Mn, Ti y U presentan valores medianas bastante homogéneos entre las comunidades, salvo los valores altos de Al de Canarias de 12,3 µg/L, As de Extremadura de 5,117 µg/L, Cs de Galicia de 5,662 µg/L, Zn de Extremadura 9,41 µg/L, Sr de La Rioja 3710 µg/L, Mn de Extremadura 8,025 µg/L, Ti de Canarias 7,325 µg/L y U de Cataluña 5,716 µg/L; el resto de los elementos presentan valores más dispersos, lo que indica tipos de aguas variables en concentración en cuanto a sus oligoelementos.
- El estudio de la valoración nutricional revela que existe una gama muy variable de aguas minerales naturales en cuanto a su aporte de minerales al organismo, puesto que hay gran variedad de concentraciones de oligoelementos según los valores de sus CDRs o IDDSAes. Si consideramos los valores de

concentraciones de oligoelementos de determinadas muestras clasificadas como de mineralización muy débil, débil, media y fuerte, se calculan que porcentajes medios de CDRs cubrirían el consumo de 1 L de agua mineral natural, detectándose valores muy variables para las diferentes comunidades. Por ejemplo, según la Tabla IV.9, el Fe varía del 0.06% hombres al 0,04% mujeres como valores medios, el Zn del 0.077% hombres al 0.097% mujeres, el Cu del 0.77% al 0.39%, el Mn del 0.32% al 0,16%, el Mo del 0.55% al 0,16%, el Se del 0.66% al 0,84%, el Cr del 2,52% al 0,63% y el Co del 2% al 35,7%. Se comprueba que no hay una relación importante con la clase de mineralización en cuanto a oligoelementos se refiere, puesto que la cantidad de elemento en la muestra no aumenta regularmente con la mineralización.

CAPÍTULO V.

**ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN
GEOGRÁFICA DE LAS AMNs ENVASADAS
MEDIANTE TÉCNICAS DE
RECONOCIMIENTO DE PATRONES**

V.1 INTRODUCCIÓN

La composición química del agua envasada es como la huella digital de cada fuente de agua natural pues está muy relacionada con el tipo de suelo, las formaciones rocosas de la zona y el clima. Se puede esperar encontrar aguas de composición química muy similar en zonas geográficas próximas. El perfil elemental de las aguas minerales es generalmente muy estable y por esta razón el uso de técnicas de reconocimiento de patrones basado en esta composición es una herramienta potencial para llevar a cabo estudios de autenticidad y adulteración.

V.2 DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE LAS AMNS DE ESPAÑA

En el caso de la Península Ibérica, la mayoría de las fuentes de agua mineral natural envasada se distribuyen en cinco sistemas montañosos, tales son los Sistemas Béticos, Sistema Central, Sistema Ibérico, Cordillera Costero-Catalana y Macizo Galaico. Los Sistemas Béticos están situados en el sur y este de la Península Ibérica extendiéndose desde el oeste de Andalucía hasta la región de Murcia, llegando al sur de Castilla la Mancha y Valencia. El Sistema Central es una cadena montañosa que separa las cuencas del Tajo y Duero, siendo el límite natural entre Castilla y León, al norte, y Castilla La Mancha, Madrid y Extremadura, en el sur. Las montañas del Sistema Ibérico cubren desde Burgos al norte de Valencia. Las montañas conocidas como Cordillera Costero-Catalana están situadas en paralelo a la costa de Cataluña. En el caso del Macizo Galaico, las montañas se distribuyen desde el suroeste hacia el nordeste de Galicia, llegando a Asturias, Montes de León y Zamora.

Basado en la literatura citada (Sipos et al, 2012; Souza et al, 2011), cabe esperar que las muestras de estas regiones puedan ser diferenciadas de acuerdo a su composición elemental. El propósito de este capítulo es explorar la adecuación del perfil inorgánico y algunos parámetros no específicos de las aguas minerales españolas de los sistemas montañosos considerados para establecer modelos de clasificación. Se emplean variables como el contenido en Al, As, B, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Se, Sb, Sr, Ti, U y Zn, determinados mediante ICP-MS y el contenido en Ca, Mg, Na, K, SiO₂ y Li obtenidos mediante ICP-AES. Otros

parámetros considerados fueron el contenido en SO_4^{2-} y Cl^- , determinados mediante cromatografía iónica, y HCO_3^- medido por valoración potenciométrica. Se incluyen otros parámetros como el pH, la conductividad eléctrica (CE), potencial redox (E) y el residuo seco (RS).

Para realizar este estudio se empleó un total de 52 muestras de aguas minerales naturales envasadas comerciales provenientes de la Cordillera Costero-Catalana (N = 11), Macizo Galaico (N = 8), Sistemas Béticos (N = 10), Sistema Central (N = 8) y Sistema Ibérico (N = 15). La información acerca de las muestras se muestra en la Tabla V.1, mientras que el mapa físico de España se muestra en la Figura V.1.

Tabla V.1 Lista de marcas de AMNs indicando el manantial de origen y el código de los sistemas montañosos

MARCAS DE AMNs	Nº	MANANTIAL	CÓDIGO DE SISTEMAS MONTAÑOSOS	MARCAS DE AMNs	Nº	MANANTIAL	CÓDIGO DE SISTEMAS MONTAÑOSOS
AGUA NEVADA - De Sierra Nevada	1	Manantial Agua Nevada, Albuñán (Granada)	SB	FUENTE PRIMAVERA SUPERSOL	27	Manantial Fuente Primavera, San Antonio de Requena (Valencia).	SI
AQUA NEVADA Manantial	2	Manantial Aqua Nevada, Albuñán (Granada).	SB	MONTE PINOS	28	Manantial Montepinos.	SI
CARREFOUR Man.FUENTEBLANCA	3	Manantial Fuenteblanca, Sierra de Segura, Sorihuela de Guadalimar(Jaén).	SB	MONTE PINOS - El Corte Ingles	29	Manantial Monte Pinos, Almazán (Soria).	SI
FONT NATURA	4	Manantial de Font Natura, Loja (Granada)	SB	MONTE PINOS gas -El Corte Inglés	30	Manantial Monte Pinos, Almazán (Soria).	SI
FUENTE ARQUILLO - DIA	5	Manantial Fuente Arquillo, Masegoso (Albacete). Paraje Natural El Arquillo.	SB	NATURE CAMPORROBLE	31	Manantial Camporrobles, Camporrobles (Valencia)	SI

MARCAS DE AMNs	Nº	MANANTIAL	CÓDIGO DE SISTEMAS MONTAÑOSOS
LANJARÓN SALUD SPORT	6	agua de Sierra Nevada, Manantial Salud, Lanjarón (Granada)	SB
NATURA SIERRAS DE JAÉN	7	Manantial Natura, Finca la Pandera, Los Villares (Jaén)	SB
SIERRA DE CAZORLA	8	Manantial Sierra Cazorla, Villanueva del Arzobispo (Jaén)	SB
SIERRAS DE JAÉN	9	Fuente del Llorón	SB
VEGÉ Manan.Fuente Arquillo	10	Manantial Fuente Arquillo, Masegoso (Albacete). Paraje Natural El Arquillo.	SB
AGUA DEL ROSAL	11	Manantial Agua del Rosal, Calera y Chozas (Toledo)	SC
ALIADA - El Corte Inglés	12	Manantial de San Joaquín.	SC
DON PEPE - MONTALVO V	13	Manantial Montalvo V, Aldeatejada (Salamanca)	SC
FUENTE LAJARA con gas	14	Manantial Fuentelajara, Belvis de la Jara (Toledo)	SC
FUENTEVERA	15	Manantial Fuentevera	SC
LOS RISCOS	16	aguas de manantiales propios, Los Riscos de la Higuera, Albuquerque	SC

MARCAS DE AMNs	Nº	MANANTIAL	CÓDIGO DE SISTEMAS MONTAÑOSOS
OROTANA	32	Manantial de Orotana, Artana (Castellón), Sierra de Espadan	SI
SOLAN DE CABRAS	33	Fuente de Solán de Cabras, Beteta (Cuenca)	SI
AIGUANEU	34	Manantial de Aiguaneu, Espinelves (Girona)	CC
AQUAREL ABETOS	35	Manantial Los Abetos, Arbucies (Girona)	CC
FONT DEL PLA NOVA	36	Manantial Font del Pla Nova	CC
FONT DEL REGÁS	37	Manantial de Font del Regás, Arbucies (Girona).	CC
FONT D'OR	38	Fuente de Font D'Or	CC
FONT VELLA SACALM	39	Manantial sacalm, SantHilari de sacalm (Girona)	CC
FONTER - CON GAS	40	Manantial Fonter, Amer (Girona)	CC
SANT ANIOL PUREZA VOLCÁNICA	41	SantAniol de Finestres (Girona)	CC
SANT ANIOL CON GAS SUAVE	42	SantAniol de Finestres (Girona)	CC

MARCAS DE AMNs	Nº	MANANTIAL	CÓDIGO DE SISTEMAS MONTAÑOSOS	MARCAS DE AMNs	Nº	MANANTIAL	CÓDIGO DE SISTEMAS MONTAÑOSOS
MAS-MANANTIAL VALTORRE	17	Manantial Valtorre	SC	SANT ANIOL CON GAS	43	SantAniol de Finestres (Girona)	CC
VALTORRE	18	Manantial de Valtorre	SC	VILADRAU	44	Manantial Fontalegre, Viladrau (Girona)	CC
DÍA - Manant. FUENCISLA gas	19	Manantial Fuencisla, San Antonio de Requena (Valencia).	SI	AQUABONA 2 (NUEVO) FUENMAYOR	45	Manantial Fontoira.	MG
FONT VELLA SIGÜENZA	20	Manantial Sigüenza, Moratoilla de Henares, Sigüenza (Guadalajara)	SI	AQUABONA FONTOIRA	46	Manantial Fontoira.	MG
FONTECABRAS	21	Manantial Fontecabras, Jaraba (Zaragoza)	SI	FONTECELTA	47	Manantial de Fontecelta, Fontecelta, S.A., Sarriá (Lugo)	MG
FUENTE FRANK, EL ANGOSTO	22	Manantial El Angosto, Partida Finca Gallur, Caudete (Albacete).	SI	FONTECELTA AUCHAN-ALCAMPO	48	Manantial de Fontecelta.	MG
FUENTE LIVIANA	23	Manantial de Serranía, Huerta del Marquesado (Cuenca)	SI	FONTECELTA Carrefour Kids	49	Manantial Fontecelta, Sarriá (Lugo).	MG
FUENTE PRIMAVERA - EL JAMÓN	24	Manantial Fuente Primavera, San Antonio de Requena (Valencia)	SI	FONTECELTA RIK-ROK	50	Manantial de Fontecelta, Sarriá (Lugo)	MG
FUENTE PRIMAVERA CON GAS	25	Manantial Fuente Primavera, San Antonio Requena (Valencia)	SI	FUENTE DEL VAL	51	Manantial Fuente del Val 2, Pontevedra	MG
FUENTE PRIMAVERA NATURAL	26	Manantial Fuente Primavera, San Antonio de Requena (Valencia)	SI	MONDARIZ	52	Manantial Mondariz IV, Balneario Mondariz, Pontevedra	MG

CC, Cordillera Costero-Catalana; MG, Macizo Galaico; SB, Sistemas Béticos, SC, Sistema Central; SI, Sistema Ibérico



Figura V.1 Mapa físico de España

V.3. DIAGRAMAS DE CAJA Y BIGOTES (BOX AND WHISKER PLOT)

En la tabla V.2 se muestra el contenido de Al, As, B, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Se, Sb, Sr, Ti, U, Zn, Ca, Mg, Na, K, SiO₂, HCO₃⁻, SO₄⁼ y Cl⁻ así como los valores para los parámetros generales de pH, CE, E_{redox} y RS, para muestras de AMNs procedente de los cinco sistemas montañosos considerados.

Tabla V.2 Composición mediana y rangos (entre paréntesis) de las AMNs estudiadas

Parameter	CC	MG	SB	SC	SI
pH	7.97 (6.96 - 8.42)	8.20 (7.73 - 8.76)	8.12 (7.65 - 8.83)	8.05 (6.96 - 8.89)	8.01 (6.76 - 8.84)
CE(μS/cm)	260 (199 - 690)	457 (272 - 661)	350 (155 - 539)	362 (129 - 577)	445 (269 - 794)

Parameter	CC	MG	SB	SC	SI
E (mV)	217 (191 - 229)	208 (200 - 230)	202 (187 - 230)	210 (201 - 225)	206 (186 - 224)
RS (mg/L)	174 (128 - 383)	291 (145 - 347)	174 (89.8 - 355)	228 (77.0 - 373)	255 (164 - 490)
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	149 (78.8 - 343)	228 (130 - 285)	189 (57.0 - 465)	140 (7.4 - 280)	297 (166 - 315)
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	14.0 (8.9 - 19.1)	18.1 (1.5 - 27.2)	22.2 (7.0 - 57.0)	10.0 (4.5 - 18.4)	21.3 (1.6 - 122)
Cl(mg/L)	6.4 (4.1 - 18.0)	20.7 (8.1 - 27.4)	6.0 (2.7 - 16.2)	32.9 (18.6 - 48.6)	17.5 (2.1 - 50.8)
Ca(mg/L)	38.5 (26.4 - 92.1)	22.8 (9.30 - 50.1)	59.5 (11.0 - 77.8)	21.5 (2.40 - 66.2)	88.7 (21.6 - 93.8)
Mg (mg/L)	7.3 (3.2 - 36.0)	5.4 (1.7 - 7.8)	18.0 (8.8 - 40.3)	11.7 (2.3 - 21.6)	23.4 (3.4 - 39.6)
Na (mg/L)	9.60 (6.0 - 14.6)	67.1 (9.8 - 87.7)	3.6 (1.3 - 8.9)	34.6 (10.4 - 49.8)	7.10 (0.8 - 33.1)
K (mg/L)	1.7 (1.2 - 5.4)	4.0 (1.5 - 5.1)	1.0 (0.3 - 1.04)	1.8 (0.9 - 3.7)	1.3 (0.5 - 2.7)
Si(mg/L)	5.76 (2.13 - 10.47)	8.16 (3.89 - 16.88)	2.06 (0.35 - 3.51)	6.78 (4.07 - 17.39)	3.13 (0.75 - 6.08)
Al (µg/L)	16.7 (0.50 - 96.0)	4.8 (0.59 - 6.5)	3.5 (0.41 - 5.4)	3.6 (0.41 - 6.7)	4.5 (1.3 - 24.6)
As (µg/L)	0.13 (0.13 - 0.49)	0.26 (0.13 - 1.2)	0.13 (0.11 - 0.40)	1.6 (0.13- 8.0)	0.13 (0.13 - 1.3)
B (µg/L)	44.8 (15.2 - 69.0)	237 (11.5 - 435)	51.3 (37.5 - 82.5)	47.4 (0.83 - 243)	52.1 (5.7 - 96.1)
Ba (µg/L)	29.0 (14.6 - 693)	5.0 (2.2 - 30.9)	1.7 (0.064 - 26.8)	9.4 (0.083 - 59.5)	15.6 (0.083 - 602)
Co (µg/L)	0.40 (0.040 - 4.0)	0.041 (0.040 - 3.2)	0.079 (0.040 - 0.416)	0.058 (0.041 - 3.8)	0.12 (0.04 - 0.41)
Cr (µg/L)	5.2 (3.1 - 28.9)	27.7 (2.5 - 32.0)	28.3 (26.2 - 32.0)	28.6 (0.042 - 32.1)	28.1 (0.042 - 29.0)
Cs (µg/L)	0.102 (0.049 - 0.42)	54.7 (0.24 - 122.4)	0.12 (0.028 - 1.3)	0.25 (0.039 - 32.1)	0.097 (0.045 - 0.43)
Fe (µg/L)	94.8 (27.5 - 251)	104 (80.3 - 150)	137 (57.1 - 354)	122 (42.1 - 203)	149 (20.3 - 558)
Li (mg/L)	0.006(0.001 - 0.037)	0.816(0.001 - 1.21)	0.019(0.001 - 0.036)	0.044(0.009 - 0.108)	0.024(0.001 - 0.056)
Mn(µg/L)	0.56 (0.12 - 27.0)	0.33 (0.11 - 1.0)	0.32 (0.12 - 0.39)	0.33 (0.18 - 16.9)	0.38 (0.14 - 1.3)
Mo (µg/L)	1.4 (0.062 - 13.5)	0.103 (0.057 - 0.60)	0.062 (0.062 - 1.5)	0.062 (0.062 - 3.6)	0.067 (0.061 - 0.44)
Ni (µg/L)	1.1 (0.13 - 3.5)	2.4 (0.31 - 3.1)	2.6 (2.1 - 3.1)	2.3 (0.78 - 3.1)	2.5 (0.065 - 6.2)
Sb(µg/L)	0.095 (0.048 - 0.26)	0.27 (0.15 - 9.2)	0.13 (0.081 - 0.36)	0.17 (0.10 - 3.8)	0.10 (0.048 - 0.56)
Se (µg/L)	0.46 (0.26 - 0.90)	0.52 (0.36 - 2.2)	0.46 (0.46 - 0.68)	0.65 (0.46 - 22.0)	0.60 (0.46 - 4.2)
Sr(µg/L)	142 (50.8 - 1538)	161 (104 - 174)	73.6 (43.6 - 392)	116 (11.3 - 420)	130 (32.1 - 672)
Ti (µg/L)	3.3 (0.25 - 10.7)	1.4 (0.64 - 3.7)	0.43 (0.29 - 0.43)	1.6 (0.43 - 7.2)	0.43 (0.43 - 3.1)
U (µg/L)	6.5 (0.053 - 143)	0.084 (0.048 - 0.40)	0.23 (0.01 - 0.73)	1.6 (0.083 - 18.2)	0.63 (0.037 - 1.5)
Zn (µg/L)	5.8 (2.2 - 42.5)	3.6 (1.9 - 19.3)	2.3 (1.3 - 3.4)	3.2 (0.70 - 16.9)	2.2 (0.70 - 27.6)

CC, Cordillera Costero-Catalana; MG, Macizo Galaico; SB, Sistemas Béticos; SC, Sistema Central; SI, Sistema Ibérico

La mediana, el primero y tercer cuartil y los valores extremos de la serie de datos es lo que en Análisis Exploratorio de Datos (Exploratory Data Analysis) recibe el nombre de “resumen de cinco números” (five-number summary) y su representación gráfica típica es el llamado Box and Whisker plot, cuya traducción al español resulta un poco peregrina: “diagrama de caja y bigotes”. En su forma

normal, este diagrama consiste en un rectángulo (la caja) cuyos extremos son el primer y tercer cuartil, con dos líneas (los bigotes) que se extienden desde los lados opuestos de la caja, y cuyos extremos son el máximo y mínimo y una línea además en la caja que la cruza paralelamente a los lados opuestos (o un punto) que representa la mediana. Este diagrama de Caja y Bigotes se aplicará a cada una de nuestras variables distribuidas en los cinco grupos montañosos con el fin de obtener una visión de conjunto de dichos parámetros estadísticos en las muestras agrupadas. Se han realizado estas representaciones gráficas con objeto de poder visualizar e interpretar mejor los resultados.

Como puede verse en la Tabla V.2, el pH varía desde 6,76 hasta 8,89, sin aparentes diferencias entre los grupos considerados, variando las medianas entre 7,97 de la Cordillera Costero-Catalana y 8,20 del Macizo Galaico. Esto mismo puede visualizarse en la figura V.2 que presenta el diagrama de caja y bigotes para esta variable.

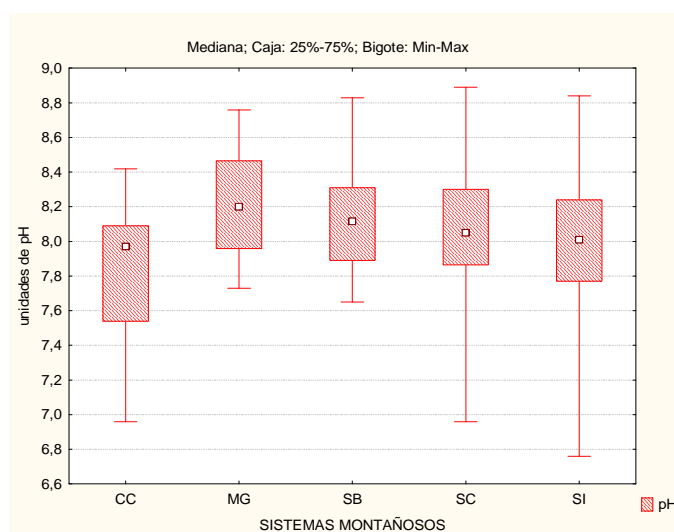


Figura V.2 Diagrama de Caja y Bigotes del pH

Lo mismo se puede observar para la CE, con valores que oscilan desde 129 hasta 794 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla V.2), estando las medianas entre 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de la Cordillera Costero-Catalana y 457 $\mu\text{S}/\text{cm}$ del Macizo Galaico (figura V.3)

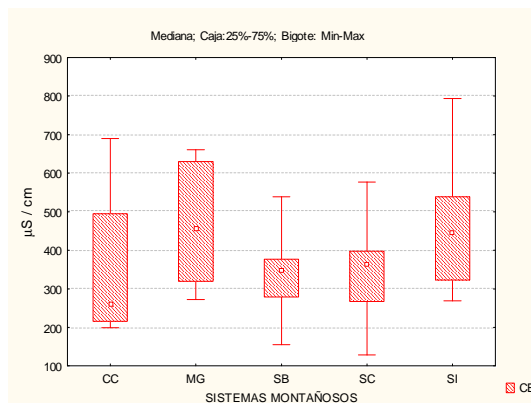


Figura V.3 Diagrama de Caja y Bigotes de CE

Los valores mediana del E_{redox} varían de 202mV, en el caso de los Sistemas Béticos, a 217 mV, en el caso de la Cordillera Costero-Catalana como se observa en el diagrama de caja y bigotes de la figura V.4.

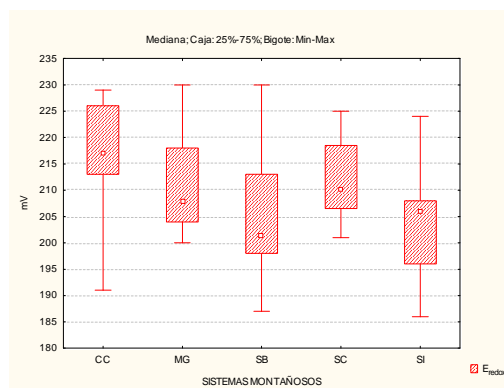


Figura V.4 Diagrama de Caja y Bigotes del E_{redox}

En el diagrama del RS se observa claramente que las muestras de la Cordillera Costero-Catalana y Sistemas Béticos presentan los valores mediana más bajos (174 mg/L), mientras que los del Macizo Galaico presentan una de las más altas (291 mg/L).

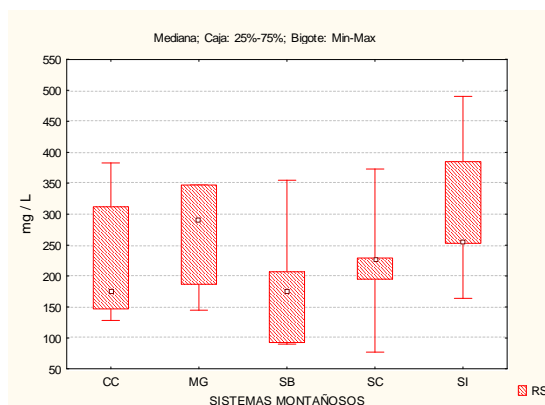


Figura V.5 Diagrama de Caja y Bigotes del RS

En el caso de HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- se ha preparado un diagrama múltiple donde se observa claramente que el HCO_3^- es el anión más abundante con valores mediana que van desde 140 hasta 297 mg/L, siendo de los contenidos más altos los hallados en las muestras del Sistema Ibérico. Sin embargo las medianas de SO_4^{2-} y Cl^- son mucho más pequeñas y muy similares entre sí. Estos valores de mediana variaron desde 10,0 hasta 22,2 y de 6,0 a 32,9 mg/L, para SO_4^{2-} y Cl^- , respectivamente, detectándose que las muestras del Sistema Central presentan la concentración mediana más alta de Cl^- y la más baja de SO_4^{2-} .

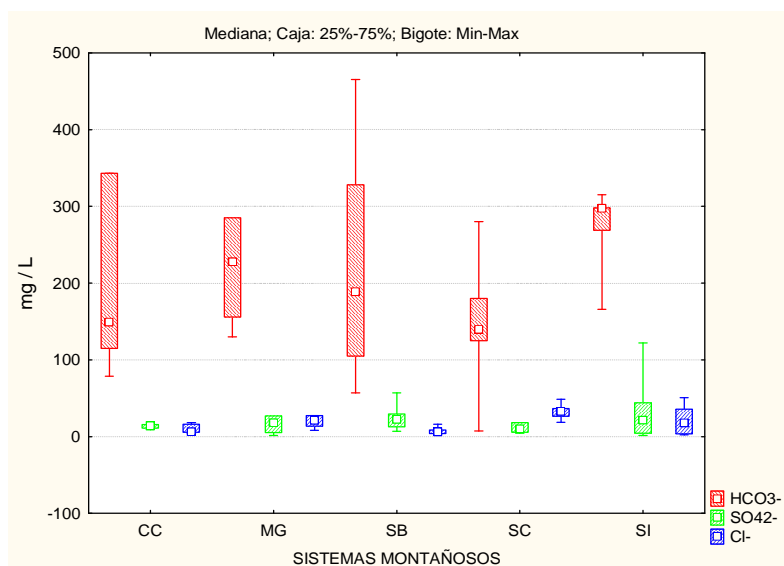


Figura V.6 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^-

Respecto al diagrama de caja y bigotes múltiple del Ca, Mg, Na y SiO₂ podemos comprobar visualmente que el contenido más alto de Ca se encontró en las muestras del Sistema Ibérico, con una mediana de 88,7 mg/L, y el más bajo en las aguas del Macizo Galaico y Sistema Central, con contenidos de 22,8 y 21,5 mg/L, respectivamente. Las muestras del Sistema Ibérico también presentan los mayores contenidos de Mg (23,4 mg/L), mientras que los del Macizo Galaico presentan la más baja (5,4 mg/L). Por el contrario, los mayores contenidos de Na (67,1 mg/L), K (4,0 mg/L) y Si (17,5 mg/L) se encontraron en las aguas del Macizo Galaico, siendo el valor del Na el segundo más alto del agrupamiento.

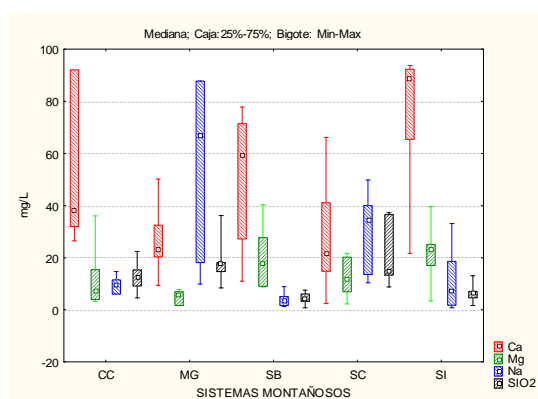


Figura V.7 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de Ca, Mg, Na y SiO₂

En el diagrama múltiple del K y Li se observa para el K el valor mediana mayor para el Macizo Galaico (4,0 mg/L) y el menor para el Sistema Bético (1,0 mg/L). El Li presenta un valor mediana alto, con diferencia, para el Macizo Galaico y el resto tiene valores más bajos y similares, entre 0,006 mg/L de la Cordillera Costero-Catalana y 0,044 mg/L del Sistema Central.

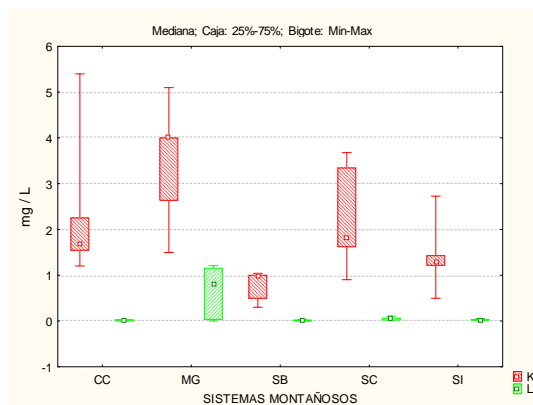


Figura V.8 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de K y Li

En el diagrama múltiple de Al, Cs y U se observa un valor mediana para el Cs muy elevado respecto a los demás (54,7 $\mu\text{g/L}$) en el caso del Macizo Galaico, con el máximo en 122,4 $\mu\text{g/L}$. También se observa la mayor mediana para Al (16,7 $\mu\text{g/L}$) en la Cordillera Costero-Catalana, con el máximo en 96 $\mu\text{g/L}$, y el valor mediana más alto de U (6,5 $\mu\text{g/L}$) en la misma formación, con un máximo muy elevado en 143 $\mu\text{g/L}$. El resto de sistemas presentan valores medianas muy similares (entre 3,5 y 4,8 $\mu\text{g/L}$ para el Al, entre 0,097 y 0,25 $\mu\text{g/L}$ para el Cs y entre 0,084 y 1,6 $\mu\text{g/L}$ para el U).

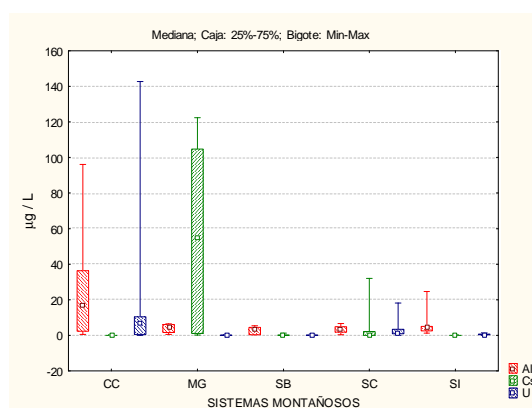


Figura V.9 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de Al, Cs y U

En el diagrama múltiple del As, Sb y Co, el valor mediana más alto con diferencia corresponde al As del Sistema Central (1,6 $\mu\text{g/L}$) y el resto de elementos presenta valores medianas similares, entre 0,041 y 0,40 $\mu\text{g/L}$.

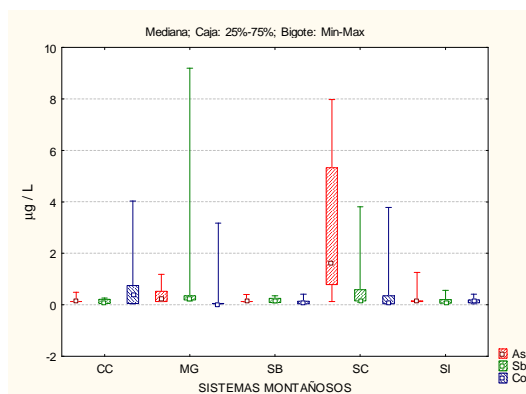


Figura V.10 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de As, Sb y Co

Ba, B y Zn (figura V.11) presentan valores medianas bajos y similares, entre 29 $\mu\text{g/L}$ de Ba de la Cordillera Costero-Catalana y 2,2 $\mu\text{g/L}$ de Zn del Sistema Ibérico. Aparecen dos valores máximos muy elevados para el Ba en la Cordillera Costero-Catalana y el Sistema Ibérico, de 693 y 602 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Del B se presenta un valor mediana alto con diferencia en el Macizo Galaico (237 $\mu\text{g/L}$), mientras que el resto de sistemas montañosos presenta valores bajos y similares, entre 44,8 y 52,1 $\mu\text{g/L}$.

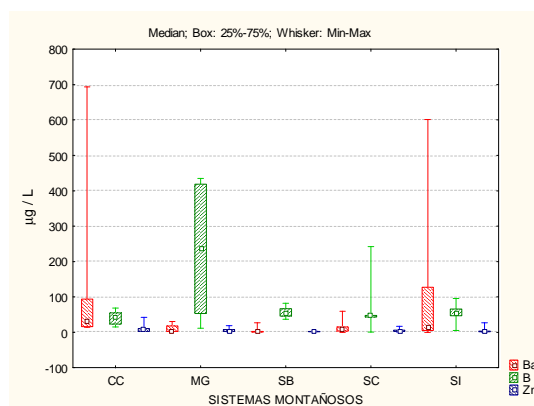


Figura V.11 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de Ba, B y Zn

Respecto al diagrama múltiple de Cr, Sr y Fe, los valores se mueven entre 0 y 200 $\mu\text{g/L}$, correspondiendo la mayor mediana al Sr del Macizo Galaico (161 $\mu\text{g/L}$) y Fe del Sistema Ibérico (149 $\mu\text{g/L}$) y el valor menor al Cr de la Cordillera Costero-Catalana (5,2 $\mu\text{g/L}$).

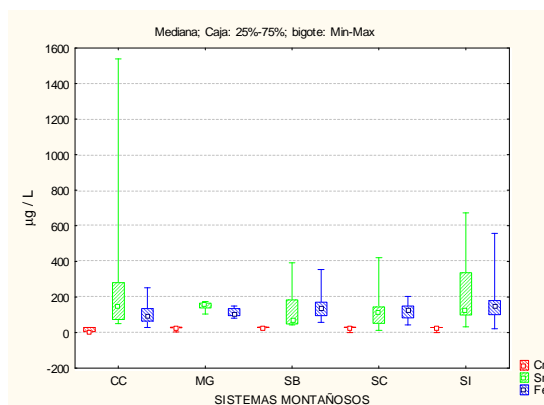


Figura V.12 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de Cr, Sr y Fe

En el caso de Mn y Mo (figura V.13), las medianas se mueven en el intervalo 0,062 µg/L de Mo del Sistema Bético y Sistema Central a 0,56 µg/L de Mn de la Cordillera Costero-Catalana, con dos valores máximos elevados para Mn en la Cordillera Costero-Catalana y el Sistema Central.

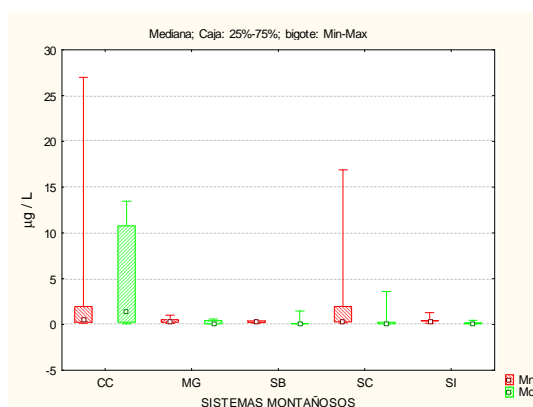


Figura V.13 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de Mn y Mo

En el diagrama múltiple Ni, Se y Ti se presentan unos valores mediana entre el mayor de Ti de la Cordillera Costero-Catalana (3,3 µg/L) y el menor de Ti del Sistema Bético y Sistema Ibérico (0,43 µg/L).

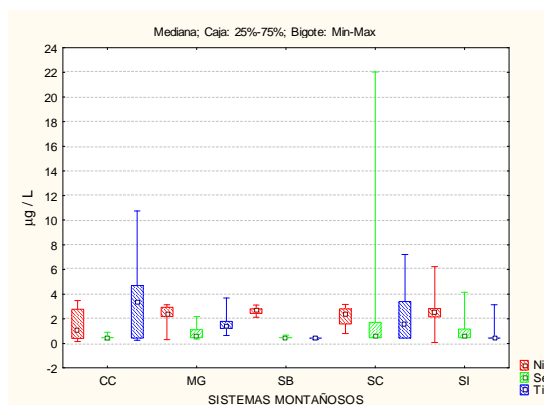


Figura V.14 Diagrama múltiple de Caja y Bigotes de Ni, Se y Ti

V.4 TESTS NO PARAMÉTRICOS

A la luz de estos resultados, se ha aplicado un método de comparación múltiple no paramétrico para descubrir diferencias significativas entre los grupos. Este tipo de pruebas se aplican cuando la distribución de las muestras no es normal o se desconoce el tipo de distribución de los datos (García Pérez, A., 1992). En el caso de comparaciones múltiples es común el uso del test de Kruskal-Wallis, la alternativa no paramétrica del análisis de varianza (ANOVA) (Muth, 1999). Mediante este test se calcula un parámetro H según la ecuación:

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \left[\sum_i \frac{\left(\sum_j^{n_j} R_{ij} \right)^2}{n_j} \right] - 3(N+1) \quad (1)$$

Donde n_j es el número de casos del grupo i , N es el número total de casos y $\sum_j^{n_j} R_{ij}$ la suma de rangos para los j casos en el grupo i .

El valor calculado de H se compara con el valor crítico de χ^2 para n_i-1 grados de libertad y $\alpha=0,05$. Una variable presentará diferencias significativas para al menos una de las posibles comparaciones cuando $H > \chi^2$. En este estudio, al disponer de cinco grupos el valor se obtiene de la Tabla B12 del Apéndice B para 4 grados de

libertad, siendo este valor de 9,49. La comparación responsable de dicha diferencia debe ser detectada en una comparación *post hoc* que puede consistir en un test z. En este caso se calcula un valor z (ecuación 2) para cada posible comparación que se compara con el valor z de la distribución estándar normalizada para $\alpha = 0.05$, es decir $z = 1.96$ (Siegel y Castellan, 1988).

$$z_{1,2} = \frac{|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|}{\sqrt{\frac{N(N+1)}{12} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (2)$$

Donde los valores de \bar{R} se refieren a la media de rangos de cada grupo, n_1 y n_2 son el número de muestras en los grupos y N el número total de casos.

La Tabla V.3 resume los resultados obtenidos. Como puede verse las muestras de los Sistemas Béticos y Cordillera Costero-Catalana presentan diferencias significativas en el caso de K, Si, Ba, Mo, Ti, U y Zn. Las aguas de los Sistemas Béticos también presentan diferencias con las muestras del Macizo Galaico en el contenido de Mg, Na, K, Si, Cs, Li y Ti. Se encontraron diferencias entre los Sistemas Béticos y Sistema Central considerando Cl^- , Na, K, Si, As y U. El Macizo Galaico y el Sistema Ibérico difieren estadísticamente en los niveles de Ca, Mg, Na, K, Si y Cs. El contenido de HCO_3^- , Ca, Si y As presentan diferencias significativas en la comparación entre el Sistema Central y el Sistema Ibérico. Cs, Li, Sb y U son estadísticamente diferentes en el caso de la Cordillera Costero-Catalana y Macizo Galaico, mientras que la comparación entre la Cordillera Costero-Catalana y el Sistema Ibérico presenta diferencias significativas para E_{redox} , Mo, Se y Ti. La Cordillera Costero-Catalana y el Sistema Central muestran diferencias para Cl^- , As y Se. Las aguas de los Sistemas Béticos y Sistema Ibérico presentan sólo diferencias en dos variables, RS y Ba. La pareja Macizo Galaico y Sistema Central sólo se diferencia en el caso de U. Tomando en cuenta estas diferencias parece razonable aplicar métodos de reconocimiento de patrones para obtener modelos de clasificación que permitan una diferenciación geográfica de aguas minerales.

Table V.3 Resultados del test de Kruskal-Wallis

[illegible]

Parameter	H	Comparación									
		CC-MG	CC-SB	CC-SC	CC-SI	MG-SB	MG-SC	MG-SI	SB-SC	SB-SI	SC-SI
Cs	16.23	X				X		X			
Fe	5.38										
Li	17.46	X				X					
Mn	6.26										
Mo	15.01		X		X						
Ni	5.25										
Sb	11.27	X									
Se	10.21			X	X						
Sr	4.54										
Ti	23.17		X		X	X					
U	25.35	X	X				X		X		
Zn	11.22		X								

Diferencias significativas para $H > 9.49$. **CC**, Cordillera Costero-Catalana; **MG**, Macizo Galaico; **SB**, Sistemas Béticos; **SC**, Sistema Central; **SI**, Sistema Ibérico

V.5. TÉCNICAS DE RECONOCIMIENTO DE PATRONES

V.5.1. Análisis en Componentes Principales (PCA)

Los datos que se han obtenido en nuestro estudio corresponden a muestras de AMNs envasadas, que en el análisis multivariante se denominan “casos”, mientras que los parámetros determinados en las mismas (parámetros generales, componentes mayoritarios y oligoelementos) se denominan “variables”, de manera

que cada caso viene caracterizado por una serie de variables, formando cada fila de la matriz de datos, llamadas también vectores. Esta matriz de datos constituye el espacio dimensional sobre el que se trabaja.

El Análisis en Componentes Principales (Principal Component Analysis, PCA), es un método de visualización de datos que tiene como objetivo principal, reducir el tamaño de la matriz de datos, manteniendo la mayor parte de la información contenida en las variables originales y eliminando la información redundante o sin relevancia debido a variables correlacionadas (Jolliffe, 2002). En este estudio el PCA se aplicó como una primera etapa para visualizar tendencias de datos de los datos en el espacio de las 30 variables consideradas. El PCA reduce la dimensionalidad del espacio 30-dimensional de las variables originales mediante el cálculo de nuevas variables o ejes, llamadas componentes principales (PCs), mediante un giro en el espacio de r dimensiones, reteniendo la mayor variabilidad posible de la varianza original de datos. Los nuevos ejes son ortogonales entre sí, con lo cual no están correlacionados, y son combinaciones lineales de las variables originales. Estos PCs se van a generar sucesivamente, de forma que el primer componente principal (PC1) expresa la mayor variabilidad de los datos y cada PC sucesivo representa como mucho tanto de la varianza residual como sea posible, pero en cantidades decreciente de dicha varianza residual. De esta forma, si solo usamos los primeros componentes principales (PCs), podremos explicar la mayor parte de la varianza de los datos, reduciendo el número de variables necesarias para representar al conjunto de muestras (Lavine, B.K., 2000). Por ello siempre es posible descartar aquellos PCs que no contengan información significativa sobre los mismos mediante ensayos adecuados. Algunos de los criterios utilizados para seleccionar el número adecuado de PCs son el criterio de Kaiser (Kaiser, H.F., 1960), el criterio de la proporción de la varianza explicada, el criterio de las comunales (Piggott, J.R., 1986), el criterio de la función indicador de Malinowski, el criterio de la función F y el criterio de la validación cruzada. En este caso aplicamos el criterio de Kaiser. Teniendo en cuenta que los datos son autoescalados, cada variable observada aporta una unidad de la varianza a la varianza total en el conjunto de datos. Se calcula un autovalor para cada PC que indica la cantidad de varianza explicada por este PC. Si el autovalor es mayor que 1, el componente principal explica más

variación de los datos que una variable original y consecuentemente se retendrá dicho componente principal con el fin de reducir la dimensionalidad. En este caso, los 9 primeros PCs presentan autovalores superiores a 1 y explican el 81,21% de la varianza total. En la tabla V.4 observamos como el autovalor va disminuyendo del PC1 (5,70) al PC9 (1,14) y a partir de este los autovalores son menores de 1 y no explican más variación de los datos que la variable original.

Tabla V.4 Autovalores, varianza explicada y variables que más contribuyen a los componentes principales calculados

PCs	AUTOVALOR	% DEL TOTAL DE VARIANZA	AUTOVALOR ACUMULATIVO	% ACUMULATIVO	VARIABLES MÁS CONTRIBUTIVAS
1	5,704427	19,01476	5,70443	19,0148	CE, RS
2	5,115645	17,05215	10,82007	36,0669	Ca, Mg, k, Na
3	3,483095	11,61032	14,30317	47,6772	Al, Ti
4	2,662678	8,87559	16,96585	56,5528	
5	1,995743	6,65248	18,96159	63,2053	
6	1,694317	5,64772	20,65590	68,8530	
7	1,355445	4,51815	22,01135	73,3712	
8	1,216421	4,05474	23,22777	77,4259	
9	1,136035	3,78678	24,36381	81,2127	
10	0,889682	2,96561	25,25349	84,1783	
11	0,787630	2,62543	26,04112	86,8037	
12	0,661890	2,20630	26,70301	89,0100	
13	0,595723	1,98574	27,29873	90,9958	
14	0,502081	1,67360	27,80081	92,6694	
15	0,405584	1,35195	28,20639	94,0213	
16	0,384279	1,28093	28,59067	95,3022	
17	0,321469	1,07156	28,91214	96,3738	
18	0,256109	0,85370	29,16825	97,2275	
19	0,190987	0,63662	29,35924	97,8641	
20	0,156251	0,52084	29,51549	98,3850	
21	0,138167	0,46056	29,65366	98,8455	
22	0,107781	0,35927	29,76144	99,2048	
23	0,084947	0,28316	29,84639	99,4880	
24	0,067016	0,22339	29,91340	99,7113	
25	0,033585	0,11195	29,94699	99,8233	
26	0,026677	0,08892	29,97366	99,9122	
27	0,012522	0,04174	29,98619	99,9540	
28	0,006559	0,02186	29,99275	99,9758	

PCs	AUTOVALOR	% DEL TOTAL DE VARIANZA	AUTOVALOR ACUMULATIVO	% ACUMULATIVO	VARIABLES MÁS CONTRIBUTIVAS
29	0,005010	0,01670	29,99776	99,9925	
30	0,002245	0,00748	30,00000	100,0000	

La tabla V.5 muestra la correlación entre las variables originales y los componentes principales, también denominado peso de la variable en el factor. Cuando el peso de la variable es, en valor absoluto, superior a 0.7 se considera que la influencia de la variable en el componente principal es significativa (Tsakovski y Simeonov, 2009). En este caso el PC1 presenta mayor correlación con CE y RS, con coeficientes de correlación de -0,822 y -0,747 respectivamente. Otros elementos presentan valores próximos a 0,7, como es el caso de Na (- 0,659) y B (- 0,661). En cuanto al PC2, las variables mas contribuyentes fueron Ca, Mg, K y Na con pesos de 0,761, 0,728, - 0,722 y - 0,715 respectivamente. Entre las variables con valores próximos a 0,7 encontramos el Li (- 0,688), la SiO₂ (- 0,678) y Cs (- 0,664). El PC3 se correlacionó con Ti y Al, con pesos de 0,833 y 0,762 respectivamente mientras que Sr (0,689) y Cr (- 0,643) presentaron valores próximos a 0.7. En el PC4 existe un valor próximo a 0,7 en el Co (- 0,660). El resto de los PCs presentan pesos menores a 0,7 en valor absoluto, por lo que no existen correlaciones significativas.

Tabla V.5 Factores de carga de los PCs coordinados de las variables basados en correlaciones.

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
pH	-0,426239	-0,107803	-0,252289	-0,196404	0,344090	-0,515404	0,194172	0,157032	-0,195526	-0,025801
CE	-0,822409	0,165995	0,420971	0,000538	-0,060453	0,183081	0,037935	0,080563	0,058223	-0,000847
E _{redox}	0,440957	-0,265859	0,404717	0,401800	0,063274	0,009920	-0,058169	0,017082	-0,274207	0,090154
RS	-0,747044	0,209316	0,404862	0,040564	-0,043907	0,241822	0,045901	0,184545	0,026507	0,011185
HCO ₃ ⁻	-0,617172	0,468839	0,183900	0,040688	-0,218175	0,236338	0,360098	-0,103095	0,096217	0,039088
SO ₄ ²⁻	-0,575783	0,293917	0,047266	-0,049617	0,119393	-0,077295	-0,237893	0,492463	-0,129179	-0,013846
Cl ⁻	-0,575950	-0,134156	0,176491	-0,175080	0,338425	0,123846	-0,489910	0,129113	-0,108819	0,333893
Ca	-0,245200	0,760612	0,268451	0,044637	-0,134036	0,304182	0,227834	0,132649	0,032419	0,112497
Mg	-0,388768	0,727529	0,137304	-0,343105	0,102371	-0,175956	-0,036562	-0,052519	-0,012340	-0,095714

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Na	-0,658565	-0,714645	0,044933	0,099259	0,044657	0,009738	-0,080817	-0,021779	0,029467	0,096315
K	-0,194868	-0,722090	0,172971	-0,061813	-0,169767	-0,354288	0,042828	0,176270	-0,044340	0,315366
SiO ₂	-0,004259	-0,677990	0,292357	-0,109421	0,409863	0,252144	-0,064498	-0,118215	0,066399	0,046296
Li	-0,621874	-0,687507	-0,024592	0,186546	-0,167275	0,013052	0,153778	-0,074138	0,070809	-0,054683
Al	0,148263	0,057084	0,762057	0,126726	-0,037559	-0,447981	0,032684	-0,189224	0,040751	-0,149898
As	0,232828	-0,386782	0,118752	-0,522847	0,136344	0,479505	-0,335980	-0,073620	0,058077	-0,127586
Sb	0,069398	-0,355727	0,035206	-0,538134	0,055313	-0,096670	0,510485	0,074726	-0,248359	0,162302
Ba	0,370756	0,018811	0,110196	0,440923	0,005434	0,382634	0,296564	0,135107	-0,194664	0,303931
B	-0,661416	-0,602151	-0,057474	0,220858	-0,201778	0,013579	0,059159	-0,072540	0,075997	-0,196111
Cs	-0,619409	-0,663697	-0,013415	0,249022	-0,168053	0,043233	0,077989	-0,106319	0,094235	-0,124609
Zn	0,325170	-0,037625	0,272555	-0,147736	-0,560742	-0,022730	-0,043155	0,044716	0,346473	0,013469
Co	0,277244	-0,311459	0,341418	-0,660462	-0,216746	-0,104047	0,302140	0,241572	-0,006337	0,073459
Cr	-0,216881	-0,103930	-0,642949	-0,294821	-0,082083	0,065496	0,046779	0,247239	-0,174783	-0,433845
Sr	-0,260405	0,258383	0,688928	0,065782	0,123627	-0,162546	-0,065463	0,245856	0,012564	-0,246593
Fe	-0,320303	0,330704	0,065507	-0,451498	0,269489	-0,232803	-0,024286	-0,402816	0,228913	0,218459
Mn	0,314901	-0,208780	0,123045	-0,371788	-0,546705	-0,072458	-0,282163	0,290829	0,302209	0,082752
Mo	0,315231	-0,141482	-0,057699	0,219787	0,508645	0,014298	0,226078	0,302503	0,413189	-0,071497
Ni	-0,474820	0,172319	-0,409246	-0,200829	0,062560	-0,056000	0,114429	-0,270745	0,274526	0,166141
Se	0,117914	-0,235917	0,225094	-0,579540	0,230981	0,482415	0,230371	-0,056805	-0,033651	-0,171773
Ti	0,243887	-0,199660	0,832987	0,021991	0,234552	-0,132777	0,055636	-0,189864	-0,054306	-0,220480
U	0,207408	-0,092062	-0,114243	0,213350	0,467071	-0,054302	0,151124	0,308622	0,550742	0,020329

Estas tendencias se observan mejor gráficamente en las correspondientes graficas de variables. En la figura V.15 se observa la correlación entre las variables y PC1 y PC2. Si trazamos una línea vertical con el valor de - 0,7 para PC1, vemos las variables más correlacionadas (CE y RS), y con valores próximos (B y Na) mientras que no hay variables correlacionadas positivamente. Si trazamos para PC2 dichas líneas horizontales a valor de -0,7 y + 0,7, vemos las variables correlacionas (Ca, Mg, K, Na, y con valores próximos SiO₂, Li y Cs).

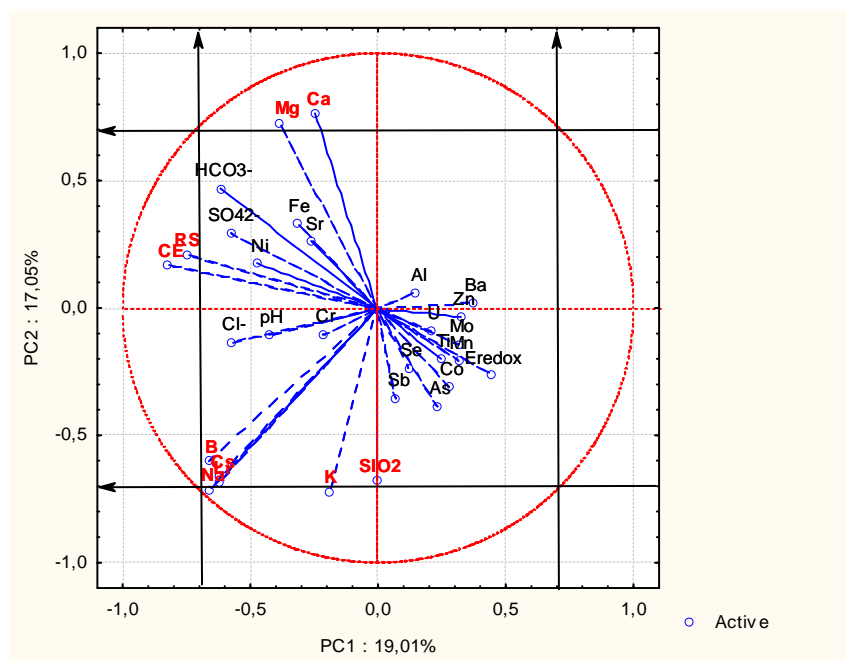


Figura V.15 Proyección de las variables en el plano PC1-PC2

Para el plano PC3-PC4, trazando la línea vertical para + 0,7 y - 0,7, vemos las variables correlacionadas Ti y Al y con valores próximos Sr y Cr y para la línea horizontal a - 0,7 en PC4 vemos al Co con valor próximo al límite.

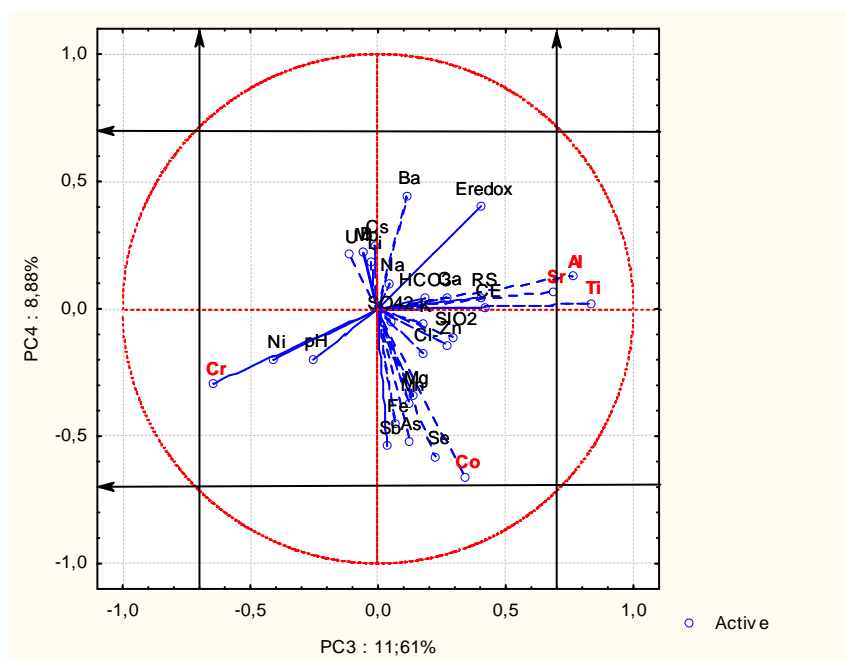


Figura V.16 Proyección de las variables en el plano PC3-PC4

El resto de componentes no presentan correlación marcada a cualquier variable, en las que no existen variables con valores próximos a 0,7.

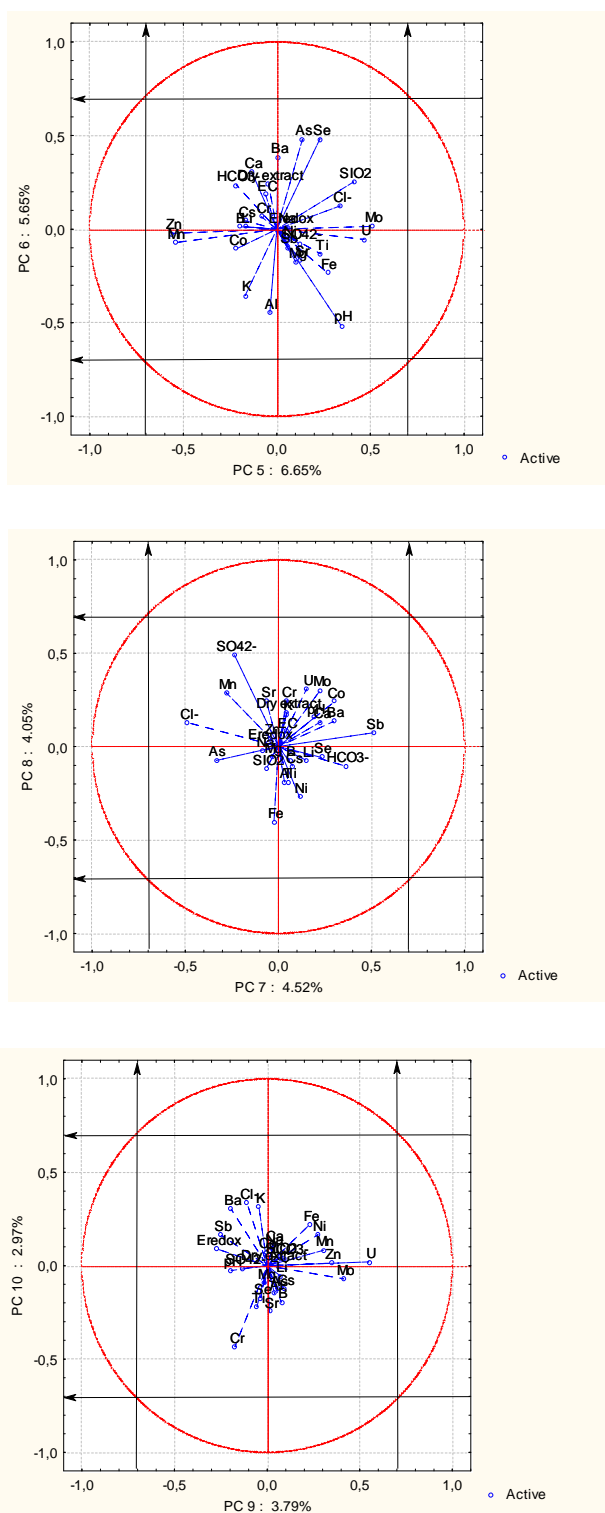


Figura V.17 Proyección de las variables en los planos PC5-PC6, PC7-PC8 y PC9-PC10

Todas estas observaciones indican que la variabilidad de los datos se distribuye entre un gran número de variables originales, lo que conduce a modelos en los que se incluye el ruido (Valle, Li y Quin, 1999) e implica una pobre representación de las tendencias de los datos considerando los primeros PCs. Por ejemplo, el porcentaje de varianza explicada cae a 47,67% cuando se consideran los tres primeros PCs. Además, según los resultados de Kruskal-Wallis, RS, Ca, Mg, K, Na y Ti presentan valores -H significativos, pero la información proporcionada por estas variables no son suficientes para diferenciar las cinco procedencias de las muestras, como se puede observar en la distribución de casos (muestras) en el espacio de los tres primeros PCs (Figura V.18). Las muestras de la Cordillera Costero-Catalana aparecen a valores positivos de PC1 y PC3, y las variables CE y RS presentan correlación negativa para PC1 y Al y Ti presentan correlación positiva para PC3. Esto explica la distribución de las muestras de la Cordillera Costero Catalana anteriormente indicada, pues las muestras de la CC presentan valores medios de CE y RS generalmente inferiores al resto, mientras que presentan valores medios de Al y Ti generalmente superiores al resto, como se observa en los diagramas de caja y bigote correspondientes.

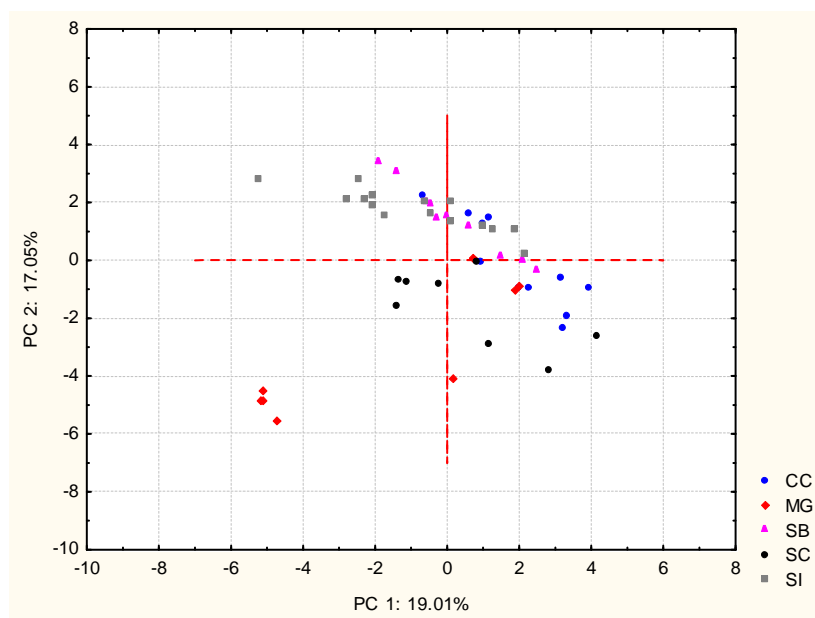


Figura V.18 Proyección de los casos (muestras) en el plano PC1-PC2

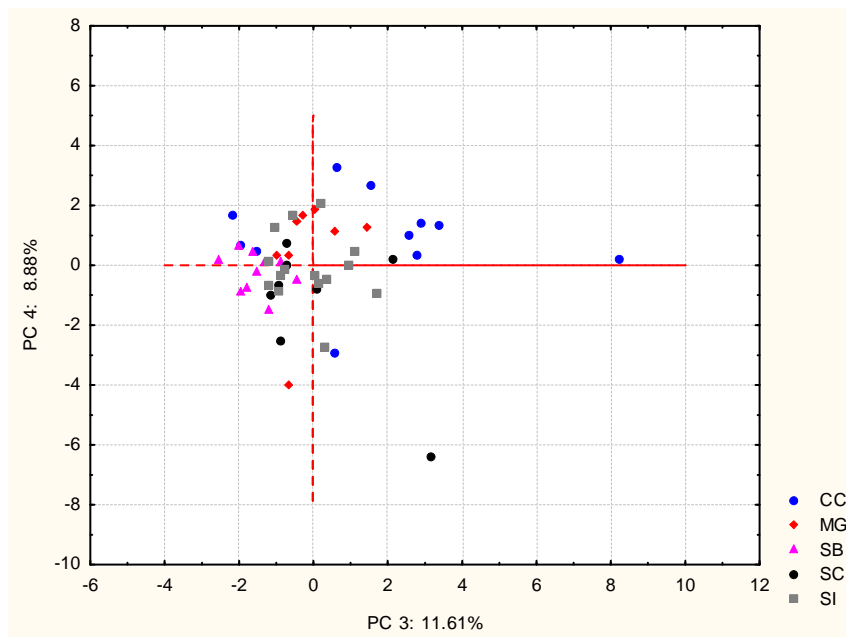


Figura V.19 Proyección de los casos (muestras) en el plano PC3-PC4

En la figura que representa la proyección de los casos en el plano PC1-PC2 se observa como las muestras del Sistema Ibérico (SI) y los sistemas Béticos (SB) aparecen todas a valores positivos del PC2. Esto se explica debido a que las variables de Ca y Mg presentan correlación positiva superior a 0,7 con PC2, y las muestras del SI presentan valores de Ca y Mg generalmente superiores al resto. Esto queda reforzado por los valores más pequeños de estas muestras para las variables Na y K, que presentan correlación negativa significativa con este PC. Las muestras del SC aparecen todas a valores negativos del PC2 y comprobamos que las variables Ca y Mg presentan correlación positiva con este PC y que estas muestras presentan valores mediana de Ca y Mg generalmente inferiores al resto. Por otra parte, las variables Na y K presentan correlación negativa con PC2 y las muestras del SC presentan valores medianas de Na y K generalmente superiores al resto, reforzando el hecho de que las muestras de SC tiendan a valores negativos de PC2. Comprobamos que mientras que el SI aparece a valores positivos del PC2 ya que Ca y Mg presentan valores medianas superiores al resto y estos elementos se correlacionan positivamente con PC2. Los valores inferiores al resto en cuanto a Na y K en el SI refuerza el hecho de que estas muestras aparezcan a valores positivos del PC2.

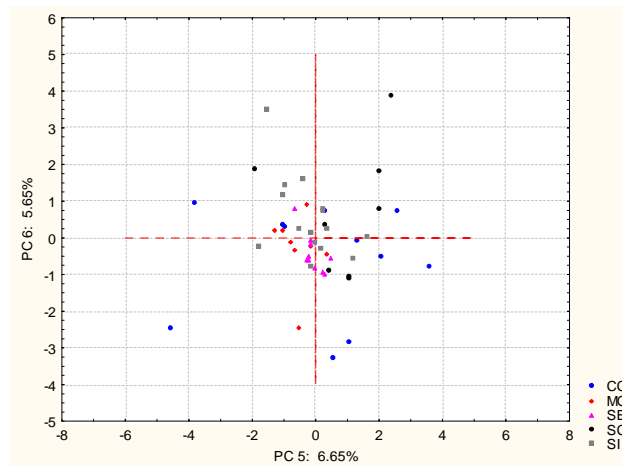


Figura V.20 Proyección de casos en el plano PC5-PC6

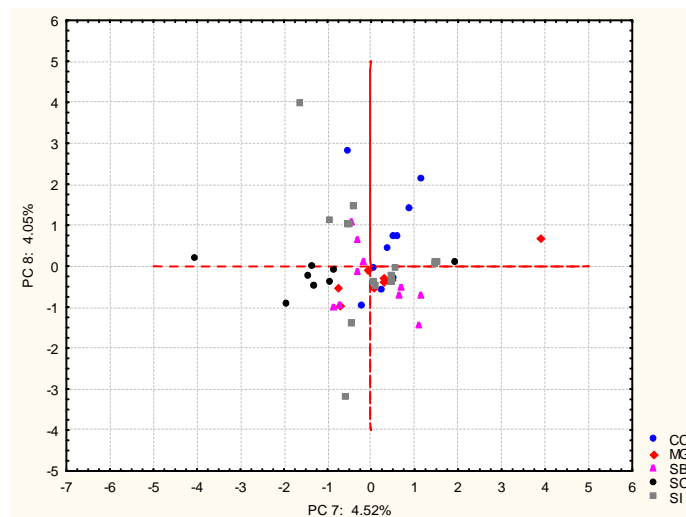


Figura V.21 Proyección de casos en el plano PC7-PC8

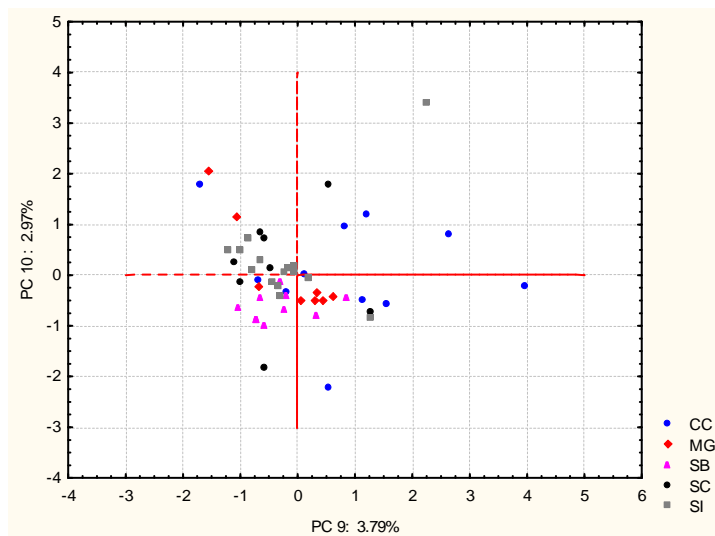


Figura V.22 Proyección de casos en el plano PC9-PC10

En estas tres figuras se puede comprobar una mayor dispersión de las agrupaciones montañosas cuando se consideran el resto de PCs.

La mayoría de las muestras de los otros tres orígenes aparecen generalmente superpuestas. Por esta razón, cualquiera de las variables originales no puede considerarse que sean un buen descriptor químico usando sólo los resultados PCA, de manera que deberán utilizarse otras técnicas de reconocimiento de patrones.

V.5.2. Análisis Discriminante Lineal por Pasos (FS-LDA)

Se ha aplicado un análisis discriminante lineal por pasos de tipo inclusivo (Forward Stepwise Linear Discriminant Analysis, FS-LDA) para obtener un modelo de clasificación usando las variables más discriminantes para calcular funciones discriminantes (DFs) que permitan la diferenciación de las clases consideradas (Massart, 1998). En primera instancia, se utilizaron todas las muestras como casos de entrenamiento con el fin de seleccionar las variables que se incluirán en el modelo. Las variables seleccionadas fueron Al, As, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Se, Sb, Sr, Ti, Zn, Ca, Mg, Na, K, $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- y el modelo presentó una capacidad de reconocimiento del 100% para las muestras de la Cordillera Costero-Catalana, Sistema Central y Sistemas Béticos. La capacidad de reconocimiento para Macizo Galaico y Sistema Ibérico fueron del 87,5% y 93,3%, respectivamente. Como puede verse en la Figura V.23, las muestras aparecen separadas en el plano de las dos

primeras DFs. Las muestras de CC, SC y SB se presentan más diferenciadas, mientras que MG y SI se presentan algo solapados con respecto a los demás. En el plano DF1-DF3 (Figura V24) se observa que la CC, el MG y el SC se presentan bastante diferenciados mientras que los SB y el SI se presentan muy solapados.

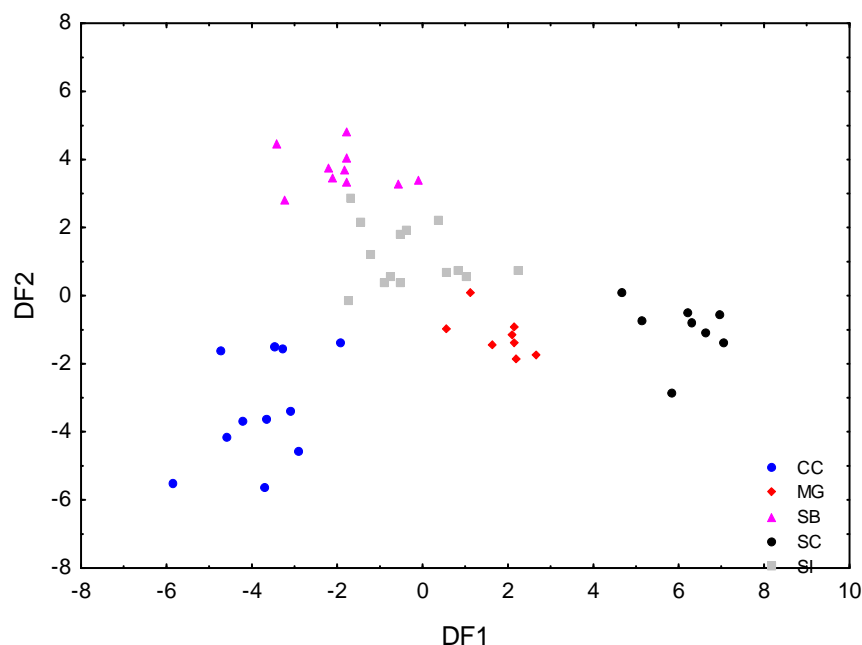


Figura V.23 Distribución de las muestras en el plano definido por las funciones discriminantes DF1 y DF2 para el modelo LDA1

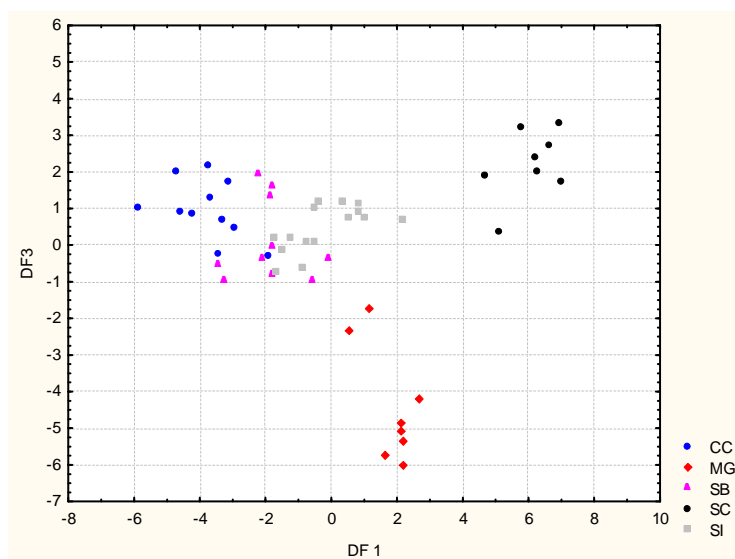


Figura V.24 Distribución de las muestras en el plano definido por las funciones discriminantes DF1 y DF3 para el modelo LDA1

Con el fin de obtener un modelo más fiable, se debe dividir la matriz de datos en dos conjuntos de muestras, un conjunto de entrenamiento (75% de las muestras) para construir el modelo y un conjunto de prueba (25%) para obtener la capacidad de predicción mediante el cálculo de los parámetros sensibilidad (SENS) y especificidad (SPEC). La SENS se refiere al porcentaje de casos pertenecientes a una clase determinada correctamente clasificados y la SPEC al porcentaje de casos que no pertenecen a una clase y que son correctamente no clasificados en esta clase (Forina *et al.*, 1991). Para realizar la validación cruzada del modelo se lleva a cabo un procedimiento de remuestreo estratificado del tipo jackknifing denominado por su nombre en inglés Stratified delete-a-group jackknife (SDAGJK) (Kott, P. S. (2001). SDAGJK es un procedimiento por el cual se descarta al azar un grupo de muestras de cada clase antes de construir el modelo y las utiliza posteriormente como muestras de ensayo para obtener la SENS y la SPEC. Este procedimiento se repite en varias ocasiones, pudiéndose obtener una SENS y SPEC promedio de los distintos replicados generados. En este caso se obtuvieron nueve réplicas para calcular la SENS y SPEC para cada clase (tabla V.6). El modelo obtenido, denominado LDA1, presentó malos resultados, con la SENS variando desde 56% a 87%. La SENS y SPEC promedio de las clases fueron 72% y 92%, respectivamente.

Table V.6 Resultados de los modelos de reconocimiento de patrones

	CC		MG		SB		SC		SI		Overall	
	SENS	SPEC	SENS	SPEC	SENS	SPEC	SENS	SPEC	SENS	SPEC	SENS	SPEC
LDA1	67 ± 26	96 ± 7	56 ± 30	98 ± 4	87 ± 20	88 ± 9	72 ± 26	95 ± 7	72 ± 18	88 ± 6	72 ± 10	92 ± 3
LDA2			83 ± 35	83 ± 12	83 ± 26	90 ± 12	39 ± 42	92 ± 13	61 ± 21	90 ± 10	67 ± 11	89 ± 5
ANN1	100 ± 0	97 ± 5	72 ± 36	100 ± 0	94 ± 17	95 ± 7	89 ± 22	99 ± 3	89 ± 13	96 ± 5	90 ± 9	97 ± 2
ANN2			72 ± 36	100 ± 0	100 ± 0	95 ± 7	94 ± 17	99 ± 4	100 ± 0	97 ± 6	93 ± 9	98 ± 3
ANN3	100 ± 0	96 ± 5	72 ± 36	100 ± 0	96 ± 11	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	97 ± 8	96 ± 5	94 ± 6	98 ± 2

CC, Cordillera Costero-Catalana; MG, Macizo Galaico; SB, Sistemas Béticos; SC, Sistema Central; SI, Sistema Ibérico

V.5.3. Redes Neuronales Artificiales (ANN)

Con el fin de mejorar estos resultados, se aplicó una técnica no lineal basada en algoritmos neuronales. Las redes neuronales artificiales (ANN) son técnicas de modelado muy sofisticado que trabaja mimetizando el sistema nervioso biológico. Estas técnicas son especialmente útiles cuando otras técnicas estadísticas son incapaces de predecir fenómenos complicados (Tetko *et al.*, 1995; Sarle, 1994). En este caso se usa un tipo de redes denominadas de perceptrones multicapa (MLP) (MLP- ANN). Este tipo de redes consisten en neuronas dispuestas en una capa de entrada, varias capas ocultas y una capa de salida. Los datos se introducen en la capa de entrada y se obtiene una combinación lineal de estos en las neuronas de la capa oculta. En esta capa se emplea una función de activación que transforma los datos en las correspondientes respuestas de la capa de salida. Las ANNs también utilizan un set de entrenamiento para construir el modelo y otro de prueba, pero además se necesita un tercer subconjunto denominado de validación que se utiliza para ajustar los pesos de las neuronas de la capa oculta evitando el sobreentrenamiento (Tetko *et al.*, 1995). En este caso, las muestras se dividieron en conjuntos de entrenamiento (50%), de validación (25%) y de prueba (25%), manteniendo esta proporción en cada clase. El modelo construido consistió en una red con 20 entradas, una por cada variable seleccionada por LDA, 10 neuronas en la capa oculta y 5 en la capa de salida. El modelo se sometió a validación cruzada usando SDAGJK (Kott, P. S. (2001) y se calcularon la SENS y la SPEC para cada clase considerada. Como puede verse en la Tabla V.7 (modelo ANN1), la SENS obtenida para la Cordillera Costero-Catalana fue del 100% y se logró una SPEC del 97%. Las otras clases presentaron SENS que van desde 72%, en el caso de Macizo Galaico, a 94% en el caso de Sistemas Béticos. Los valores globales fueron 90% y 97% para la SENS y la SPEC, respectivamente. Como la capacidad de predicción del modelo ANN1 para la clase Cordillera Costero-Catalana fue del 100%, es útil construir un modelo que sólo tenga en cuenta las cuatro clases restantes con el fin de seleccionar las variables más adecuadas para diferenciarlos. Una combinación de este último modelo y el modelo ANN1 podría funcionar como un modelo iterativo para resolver mejor el problema de clasificación. Se ha demostrado que el uso de

modelos iterativos es útil para resolver problemas con un elevado número de clases, seleccionando las variables apropiadas en cada comparación (Martin *et al.*, 2012; Souza *et al.*, 2011). En nuestro caso, las variables más discriminantes para la clasificación de muestras de las clases Macizo Galaico, Sistemas Béticos, Sistema Central y el Sistema Ibérico se llevó a cabo mediante FSLDA. Como puede verse en la Figura V.25, las muestras de los diferentes orígenes aparecen diferenciadas en el plano de las dos primeras DFs.

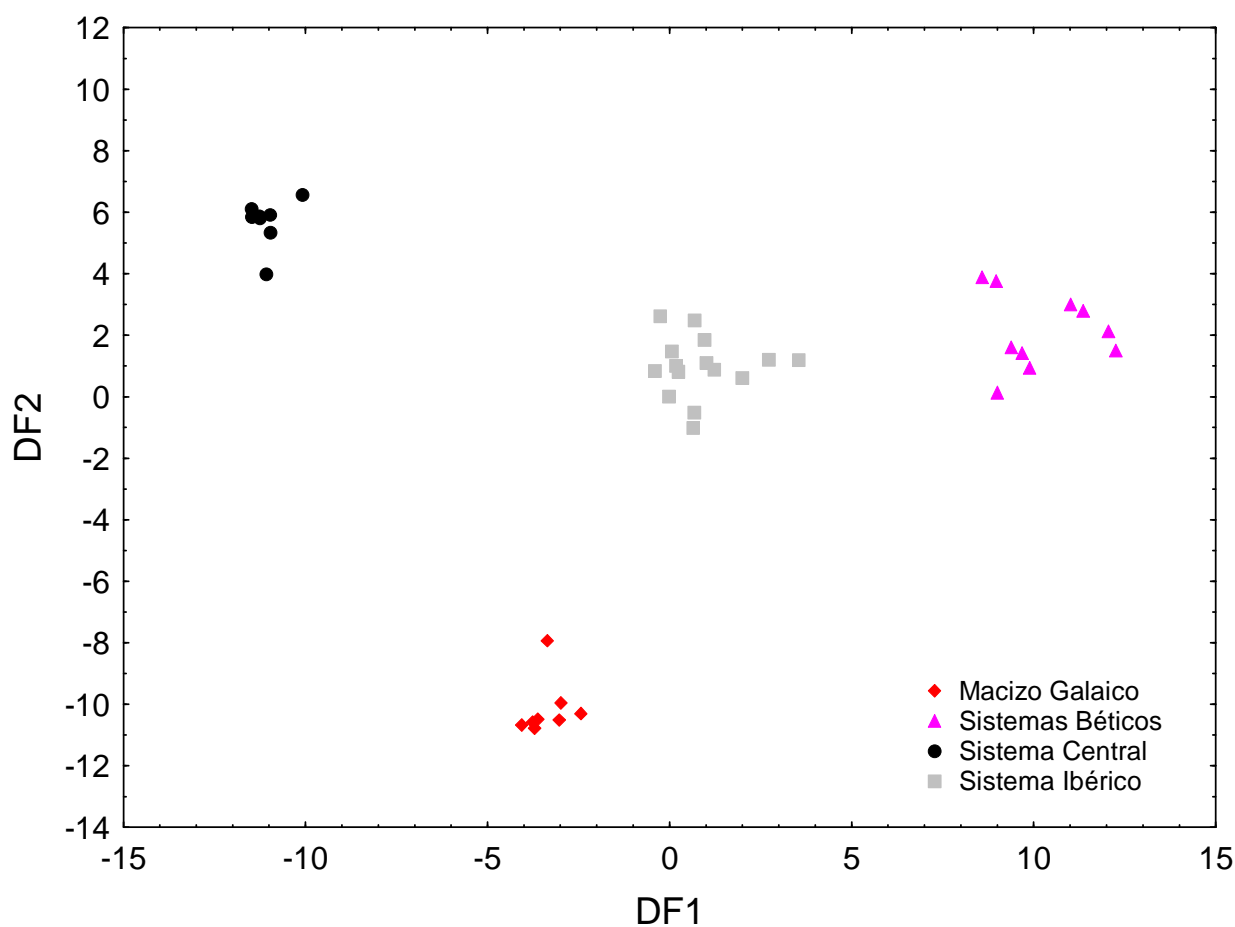


Figura V.25 Distribución de las muestras en el plano definido por las funciones discriminantes DF1 y DF2 para el modelo LDA2

Las variables seleccionadas por este procedimiento fueron Al, As, B, Co, Cr, Cs, Fe, Li, Mn, Ni, Se, Sb, Sr, Ti, U, Zn, Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CE y RS. El modelo se validó por medio de SDAGJK (Kott, P. S. (2001) utilizando una división de datos en un 75% de entrenamiento y un 25% de test. Los resultados en la Tabla V.6 (LDA2) muestran una mejora para la SENS para Macizo Galaico, pero los resultados de las otras tres clases son peores que en el caso de LDA1. Se utilizaron

las mismas variables seleccionada por LDA2 para obtener el modelo ANN2, con la arquitectura 25: 13: 4. En este caso, las SENS se elevan a 100%, 94% y 100% para los Sistemas Béticos, Sistema Central y el Sistema Ibérico, respectivamente. En el caso de Macizo Galaico, se obtuvo SENS de 72%. La eficacia global del modelo ANN2 fue del 93% y 98% de SENS y SPEC, respectivamente.

Se obtiene un tercer modelo basado en redes neuronales denominado ANN. El modelo ANN3 es un modelo iterativo que se obtiene combinando los modelos ANN1 y ANN2. Las muestras clasificadas como pertenecientes a la Cordillera Costero-Catalana por ANN1 no se consideraron para los cálculos posteriores con el modelo ANN2. Este modelo iterativo mostró una capacidad de predicción del 100% para las muestras de la Cordillera Costero-Catalana y Sistema Central. En el caso de los Sistemas Béticos y Sistema Ibérico y el Macizo Galaico la SENS obtenida fue de 96%, 97% y 72%, respectivamente. La SENS promedio de este modelo fue del 94% y la SPEC del 98%. La eficacia de ANN3 es del mismo orden que la obtenida por Souza et al. (Souza et al., 2011) en el caso de las aguas de Brasil y por Sipos et al. (Sipos et al., 2012) para la evaluación sensorial de las aguas de Hungría.

V.6. CONCLUSIONES

1.- Se ha aplicado el análisis de componentes principales (PCA) a datos de composición química de aguas minerales envasadas procedentes de cinco sistemas montañosos: Cordillera Costero-Catalana, Macizo Galaico, Sistemas Béticos, Sistema Central y Sistema Ibérico con el fin de observar posibles agrupamientos. Se observa que las aguas de la Cordillera Costero Catalana se agrupan entre separándose del resto debido a sus menores valores de extracto seco y conductividad eléctrica y a contenidos generalmente mayores en aluminio y titanio. Las muestras del Sistema Ibérico se solapan con las de los Sistemas Béticos pero se separan del resto debido a valores algo mayores de Ca y Mg y menores de Na y K. Las muestras del Sistema Central presentan una tendencia contraria a las de los Sistemas Béticos e Ibérico.

2.- Las tendencias de las muestras observadas en PCA se confirma mediante la creación de un modelo de clasificación mediante análisis discriminante lineal (LDA) que permite clasificar las muestras en sus correspondientes orígenes con valores de eficacia global del 72%.

3.- Se aplica un modelo de clasificación basado en redes neuronales artificiales que permite obtener una eficacia del 94%, lo que indica la necesidad de aplicar modelos no lineales a la resolución de problemas de clasificación geográfica de las aguas minerales naturales envasadas estudiadas en esta tesis, debido a los solapamientos que se observan en la composición química de las mismas.

CONCLUSIONES FINALES

Las principales conclusiones a las que se han llegado en esta Tesis Doctoral son las siguientes:

- 1 Se ha realizado un estudio sobre un total de 132 muestras de las AMNs envasadas en España registradas en el Diario Oficial de la Unión Europea (DOUE).
 - a) Estas muestras suponen el 80% de las marcas y la mayor parte del mercado español (suponen mas del 90 % del volumen total consumida en España).
 - b) El mayor porcentaje, con diferencia, corresponde a la comunidad de Cataluña (22%), duplicando, y casi triplicando, en algunos casos, al resto de las demás comunidades. Hay que destacar la provincia de Gerona con 24 marcas (82,8% del total de la comunidad).
- 2 Se han implementado y aplicado las metodologías analíticas para la caracterización fisicoquímica de dichas aguas, habiéndose determinado un total de 47 parámetros analíticos en cada muestra, con la siguiente distribución:
 - a) 6 parámetros generales (pH, CE, Eredox, rH, dureza y RS) mediante Potenciometría, Conductimetría, ICP-OES y cálculo por pH y CE.
 - b) 6 cationes inorgánicos mayoritarios (Ca, Mg, Na, K, SiO₂ y Li) mediante Espectrometría de Emisión de Plasma con detección óptica (ICP-OES).
 - c) 11 aniones inorgánicos y orgánicos mayoritarios y minoritarios (HCO₃⁻, SO₄⁻, Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, BO₃³⁻, Br⁻, HCOO⁻ y C₂O₄⁻) mediante Volumetría y Cromatografía Iónica.
 - d) 24 oligoelementos (metales y metaloides) trazas (Al, As, Sb, Ba, Be, B, Cd, Cs, Zn, Co, Cu, Cr, Sr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, Ti, Th, U, V) mediante Espectrometría de Emisión de Plasma con detección por espectrometría de masas.
- 3 Se ha realizado un control de calidad de los métodos analíticos. Para los cationes y aniones mayoritarios, se ha realizado además un estudio comparativo de los

datos analíticos proporcionados por los productores y que figuran en las etiquetas con los datos analíticos obtenidos en este trabajo, comprobándose un alto grado de correlación entre ambos grupos de resultados.

- 4 Los estudios estadísticos descriptivos realizados sobre los resultados revelan una gran amplitud o rango de los datos en la mayoría de los parámetros químicos. Por este motivo la mediana resulta ser más representativa de los datos y se emplea este parámetro estadístico en los estudios realizados.
- 5 El análisis estadístico global de los parámetros generales y componentes mayoritarios, realizado como parte del estudio hidroquímico, ha revelado estas conclusiones.

a) Para los parámetros generales.

- i) En relación con el pH hay 23 muestras (17,2%) que presentan valores de pH menor de 6,5, de las cuales 16 son con gas.
- ii) Respecto de la CE y RS nos indican, en general, que la mayoría de las muestras son de mineralización débil, es decir, de baja salinidad y solo muy pocas son de salinidad alta.
- iii) En cuanto al potencia redox y rH destacar que son aguas oxidantes, con valores de r por encima de su neutralidad (27,7) y solo las aguas ácidas (con gas o sin gas) presentan un valor por debajo de su neutralidad ($r < 27,7$), siendo aguas medianamente reductoras.

b) Para los cationes y aniones mayoritarios

- i) En base a los valores de las medianas se ha comprobado que se cumple la secuencia de Chebotarev para los datos.
- ii) Los bicarbonatos, sulfatos y cloruros presentan valores relativamente bajos para la mayoría de las muestras, y solo un porcentaje muy pequeño presentan la mención bicarbonatada, sulfatada o clorurada.
- iii) Respecto a los cationes Ca, Mg y Na, también presentan valores relativamente bajos para la mayoría de las muestras, y solo dos muestras

presenta la mención cálcica y magnésica, aunque la mención sódica la presentan 5 muestras.

- iv) Para los aniones nitritos, fosfatos, formiatos y oxalatos, sus valores mediana están por debajo de su LDM, salvo algunos valores que están por encima.
 - c) El estudio comparativo realizado con datos de AMNs procedentes de distintos países europeos ha puesto de manifiesto las diferencias y similitudes con dichas aguas en base a valores mínimo, máximo, relación máximo/mínimo.
 - i) En la relación con el trabajo de Alemania, hay muchos datos similares a los de España al igual que con el trabajo de Italia y de Europa.
 - ii) La relación máximo/mínimo es la que presenta sus valores más dispares entre los cuatro países comparados.
- 6 En el estudio estadístico comparativo entre comunidades para los parámetros generales y componentes mayoritarios, puede destacarse:
- a) Para los parámetros generales se observan valores muy bajos con diferencia para las AMNs de Extremadura y valores altos para las comunidades de Aragón y La Rioja
 - b) Para los aniones, los valores mas bajos corresponden a AMNs de Extremadura y los valores mas altos a Aragón, Canarias y La Rioja
 - c) Para los cationes, los valores más bajos se observan también en Extremadura y los valores más altos en Galicia, Canarias y La Rioja.
- 7 En el estudio de correlaciones realizado para los cationes y aniones mayoritarios, se concluye:
- a) A nivel global las correlaciones mas significativas son las siguientes: la correlación Cl^-/Na^+ y Na^+/k^+ con valores de r superiores a 0,8 y un nivel de significación del 99%.
 - b) A nivel parcial por comunidades es de destacar lo siguiente: la comunidad con los mejores valores de r es la de Aragón, con todos los valores por encima de 0,9 y niveles de significación del 99% mientras que la comunidad con los

valores más bajos corresponde a Asturias-Cantabria con tres valores de r por debajo de 0,5, aunque tiene dos valores de 1 y 0,958 para las parejas Cl^-/Na^+ y Na^+/K^+ .

8 Las clasificaciones hidroquímicas realizadas revelan lo siguiente.

a) A nivel global

- i) En cuanto a la mineralización, el 86,6% son de mineralización débil, el 8,2% de mineralización muy débil y solo un 5,2% son de mineralización media y muy fuerte.
- ii) En cuanto a la dureza, el 67,9% son aguas duras y muy duras y solo el 32,1% son aguas blandas y algo duras.
- iii) En cuanto a las menciones de etiquetado, el 77,6% presentan la mención “Dietas pobres en sodio” y solo el 4,5% son de mención bicarbonatada.
- iv) En cuanto a la facies hidroquímica, el 66,4% son de facies bicarbonatada y el 32,1% de facies mixta respecto a aniones y el 20,9% son de facies cálcica mientras que el 72,4% son de facies mixta respecto a cationes.

b) A nivel parcial, por comunidades.

- i) La mineralización muy débil se da fundamentalmente en el noroeste de España (Castilla y León, Galicia y Extremadura) y la mineralización débil esta repartida por toda la Península e Islas Canarias, pero muy numerosa en Gerona con 20 muestras y Granada y Jaén con 18 muestras. La mineralización media y fuerte se da en Cataluña.
- ii) El agua blanda está muy distribuida por el noroeste de España, al igual que la mineralización muy débil. Las aguas algo duras están distribuidas fundamentalmente por Cataluña y algunas en Galicia y Canarias y las aguas duras y muy duras, 91 muestras, están distribuidas por la zona oriental de España (Aragón, Castilla La Mancha, Valencia-Murcia y Andalucía oriental), representa el 48,5% del total.
- iii) Un alto contenido en bicarbonato (>600 mg/L) es característico del AMN envasada de Gerona y Orense, con predominio de terrenos silíceos y

calizos, y la distribución del agua mineral con calcio de apoyo (>150 mg/L) corresponde en general con la distribución del agua mineral con sulfato de apoyo (>200 mg/L). Una concentración alta de sulfato se da en 4 muestras, correspondientes a La Rioja, Guipúzcoa y Lérida. Los cloruros presentan altas concentraciones en 4 muestras, de Gerona y Lérida y el resto está por debajo de su mención de etiquetado.

- iv) La facies bicarbonatada está muy repartida por todas las comunidades salvo Extremadura y País Vasco que no presentan esta facies, la facies clorurada está en Galicia, Castilla y León y Extremadura y la facies sulfatada está en Cataluña y País Vasco. Mientras que en la facies cálcica destacan Cataluña y Castilla y León, La facies magnésica solo existe en Castilla La Mancha, Extremadura y Valencia-Murcia y en la facies sodico-potásica destaca Galicia y Cataluña.
 - v) En Andalucía destaca la facies bicarbonatada cálcica magnésica, en Aragón la facies bicarbonatada cálcica y la bicarbonatada calcica magnésica, en Castilla La Mancha el 56,3% son muestras de facies bicarbonatada cálcica magnésica, Castilla y León destaca con 10 muestras de facies bicarbonatada cálcica, Cataluña presenta 17 muestras bicarbonatada cálcica (58,6%), en Galicia tenemos 6 muestras bicarbonatada sodico-potásica, Valencia-Murcia se caracteriza por 4 muestras bicarbonatada cálcica (33,3%) y 6 muestras bicarbonatada cálcica magnésica (50%), Extremadura tiene una muestra clorurada sodico-potásica y una bicarbonatada clorurada magnésica y una mixta.
- 9 En el estudio realizado con oligoelementos, se ha constatado de que existen muchos elementos que no poseen valores paramétricos (VP) ni nacionales ni europeos ni internacionales, como por ejemplo Be, Cs, Co, Sr, Mo, Tl, Ti, Th y V, siendo algunos de ellos bastante tóxicos, como el Be. La cifra aumenta cuando nos movemos a nivel nacional o hablamos de AMNs, como el Fe, el Al, etc., que no poseen VP para estas aguas, o el U que no posee VP a nivel nacional, aunque si a nivel internacional.

10 En el estudio estadístico global realizado con los niveles de oligoelementos se destaca lo siguiente.

- a) Los oligoelementos mayoritarios en concentración, ordenados de mayor a menor, son el Sr, B, Ba, Fe, Al, Cr, Ni, Zn, Ti, U y Se. Los demás están en concentraciones mucho más pequeñas, incluso por debajo del LDM.
- b) Hay marcas que superan los VP de las legislaciones o criterios de calidad internacionales, como por ejemplo:
 - i) 9 marcas superan el VP español para Sb, B, Cd y Mn.
 - ii) 3 marcas superan el VP para Mn según la legislación española, europea y criterio de US-EPA
 - iii) 28 marcas superan los estándares para U del AMN según la legislación alemana para la preparación de alimentos infantiles. De todas formas no hay VP obligatorio en cualquier parte del mundo. Se ha propuesto un VP de 30 µg/L en los EEUU, que es superado por 5 muestras, y de 15 µg/L por la OMS, que es superado por 8 muestras.
 - iv) Una muestra supera el VP español para Sb y 4 muestras superan el VP para el B según la OMS y 2 de ellas superan el VP de la legislación española y de la UE.
 - v) Una muestra supera el VP para Cd según UE y OMS.
- c) El estudio comparativo realizado con datos de AMNs procedentes de distintos países europeos ha puesto de manifiesto las diferencias y similitudes con dichas aguas en base a valores mínimo, máximo, relación máximo/mínimo. Para la relación máximo/mínimo se establecen tres categorías para la discusión pues existe una gama amplia y grande de valores; podemos establecer estos intervalos: bajos (<100), medios (entre 100 y 400) y altos (> 400), lo que nos permitirá una mejor comparación entre los datos.
 - i) Bajos (< 100). En este grupo primero están los elementos Se, Co, Ni, As, Pb y Cd como valores españoles, Zn, Se, Cu, Co, Ni, Pb, Cd como valores europeos.

- ii) Medios (entre 100 y 400). En este grupo están los elementos Mo y Se como valores españoles y Mo como valor europeo.
- iii) Altos (> 400). En este grupo están los elementos Fe, Zn, Cu, Mn, Cr y B, como valores españoles, Mn, Cr y B como valores europeos y Fe, Cu, Mn, Cr, Mo, Co, Ni, B, As, Pb y Cd como valores alemanes.

11 En el estudio estadístico parcial realizado con los niveles de oligoelementos en las distintas comunidades, se destaca lo siguiente.

- a) Entre los microelementos nutrientes esenciales, en el Fe destaca la comunidad de Canarias. El Zn tienen valores mediana bastante homogéneos, siendo Extremadura la comunidad con una mayor concentración mediana, que casi triplica a la siguiente comunidad, que es Aragón. Respecto al Se, los valores mediana están casi todos por debajo del LDM, excepto Extremadura y La Rioja.
- b) Entre los microelementos nutrientes esenciales de los que no se conocen los CDRs pero sí sus IDDSAEs,
 - i) las concentraciones mediana de Cu casi todas están por debajo de su LDM, excepto Canarias y País Vasco.
 - ii) las de Mn con valores muy pequeños, por debajo de 1 µg/L, a excepción de un valor mediana extremo grande de Extremadura.
 - iii) el Cr con valores muy heterogéneos, destacando Asturias-Cantabria y Extremadura con valores altos.
 - iv) el Mo, salvo las comunidades de Cataluña, Canarias, La Rioja y País Vasco, los demás valores son muy pequeños.
 - v) El Co con valores muy dispersos, destacando Canarias, La Rioja y País Vasco con los valores más altos.
- c) Entre los oligoelementos posiblemente esenciales,
 - i) El Ni presenta casi todos los valores muy dispersos y por encima de su LDM.
 - ii) El B presenta los valores mediana muy homogéneos, con dos valores grandes con diferencia para Galicia y Asturias-Cantabria.

- iii) el As también valores homogéneos, con un valor grande con diferencia de Extremadura.

12 En cuanto a la valoración nutricional,

- a) Para los componentes mayoritarios hay que destacar que las aguas de mineralización fuerte, de facies bicarbonatada sódica suelen ser de mención sódicas y 1 litro de agua puede llegar a cubrir porcentajes hasta el 25 % de la CDR de elementos como sodio, potasio, calcio, magnesio.
- b) Para los oligoelementos, los porcentajes de CDR que pueden llegar a cubrirse con un litro de agua diario pueden llegar hasta el 3 % en algunos elementos como Fe, Zn, Se, depende del tipo de agua y de si la persona es hombre o mujer.

13 Se ha aplicado el análisis de componentes principales (PCA) a datos de composición química de aguas minerales envasadas procedentes de cinco sistemas montañosos: Cordillera Costero-Catalana, Macizo Galaico, Sistemas Béticos, Sistema Central y Sistema Ibérico con el fin de observar posibles agrupamientos. Se observa que las aguas de la Cordillera Costero Catalana se agrupan entre sí separándose del resto debido a sus menores valores de extracto seco y conductividad eléctrica y a contenidos generalmente mayores en aluminio y titanio. Las muestras del Sistema Ibérico se solapan con las de los Sistemas Béticos pero se separan del resto debido a valores algo mayores de Ca y Mg y menores de Na y K. Las muestras del Sistema Central presentan una tendencia contraria a las de los Sistemas Béticos e Ibérico.

14 Las tendencias de las muestras observadas en PCA se confirma mediante la creación de un modelo de clasificación mediante análisis discriminante lineal (LDA) que permite clasificar las muestras en sus correspondientes orígenes con valores de eficacia global del 72%.

15 Se han aplicado modelos de clasificación basado en redes neuronales artificiales que permite obtener una eficacia del 94%, lo que indica la necesidad de aplicar

modelos no lineales a la resolución de problemas de clasificación geográfica de las aguas minerales naturales envasadas estudiadas en esta tesis, debido a los solapamientos que se observan en la composición química de las mismas.

- 16 El modelo ANN3 basado en redes neuronales es un modelo iterativo que se obtiene combinando los modelos ANN1 y ANN2. Las muestras clasificadas como pertenecientes a la Cordillera Costero-Catalana por ANN1 no se consideraron para los cálculos posteriores con el modelo ANN2. Este modelo iterativo mostró una capacidad de predicción del 100% para las muestras de la Cordillera Costero-Catalana y Sistema Central. En el caso de los Sistemas Béticos y Sistema Ibérico y el Macizo Galaico la SENS obtenida fue de 96%, 97% y 72%, respectivamente. La SENS promedio de este modelo fue del 94% y la SPEC del 98%. La eficacia de ANN3 es del mismo orden que la obtenida por Souza et al. (Souza et al., 2011) en el caso de las aguas de Brasil y por Sipos et al. (Sipos et al., 2012) para la evaluación sensorial de las aguas de Hungría.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdi, H. (2007): Discriminant correspondence analysis. In: N.J. Salkind (Ed.): Encyclopedia of Measurement and Statistic. Thousand Oaks (CA): Sage, 270–275.
- Altman, D.G. (1991): Practical Statistics for Medical Research. London: Chapman&Hall, 610 p.
- AOAC International. (2000). Method Validation Program (OMA/PVM Department), including Appendix D: Guidance for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis, 2000
- Armijo, M. (1992): Clasificación de las aguas minero medicinales, En Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia. Ed. Complutense Madrid. 219-223.
- Armijo, M., y San-Martín, J. (1994): Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia. Ed. Complutense, Madrid. Capítulos 6, 8 y 9.
- Asociación Nacional de Empresas de Aguas de Bebida Envasada (ANEABE). (<http://www.aneabe.com/>; March 2015).
- Astel, A., Michalski, R., Aleksandra Łyko, A., Jabłońska-Czapla, M., Bigus, K., Szopa, S., Kwiecińska, A. (2014): Characterization of bottled mineral waters marketed in Poland using hierarchical cluster analysis. Journal of Geochemical Exploration, 143: 136–145.
- Baba, A., Erees, F.S., Hic, sönmez, Ü., Cam, S., Özdilek, H.G. (2008): An assessment of the quality of various bottled mineral water marketed in Turkey. Environmental Monitoring and Assessment, 139: 277–285.
- Baeza, J. y Fernández, J.A. (2000): Aspectos Legales y Técnicos en la Protección de las Aguas Minerales. Panorama actual de las Aguas Minerales y Minero-medicinales en España. Instituto Tecnológico Geominero de España, 249-260.
- Banner, W., Tong, T. (1986): Iron poisoning. Pediatr Clin North Am 33(2):393–409.
- Bender, D.A., Bender, A.E. (1997): Nutrition. A reference handbook. Oxford University Press. Oxford (UK).

- Bertoldi, D., Bontempo, L., Larcher, R., Nicolini, G., Voerkelius, S., Lorenz, G. D., Ueckermann, H., Froeschl, H., Baxter, M. J., Hoogewerff, J. & Brereton, P. (2010): Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(3): 376-385.
- Birke, M., Rauch, U., Lorenz, H. (2010b): Distribution of uranium in German bottled and tap water. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 272–282.
- Birke, M., Rauch, U., Raschka, H. (2008): *Geochemischer Atlas von Deutschland*. *Berichte der Geologischen Bundesanstalt*, 77: 13–15.
- Birke, M., Rauch, U., Raschka, H., Wehner, H., Kringel, R., Gäbler, H.-E., Kriete, C., Siewers, U., Kantor, W. (2006): *Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland – Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten*. Vorabexemplar, unpublished, 641.
- Birke, M., Reimann, C., Demitriades, A., Rauch, U., Lorenz, H., Harazim, B., Glatte, W. (2010a): Determination of main and trace elements in European bottled mineral water – analytical methods. *Journal of Geochemical Exploration* 107 (3), 217–226.
- Birke, M., Rauch, U., Harazim, B., Lorenz, H. & Glatte, W. (2010): Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 245-271.
- Bityukova, L. & Petersell, V. (2010): Chemical composition of bottled mineral waters in Estonia. *Journal of Geochemical Exploration*, 107(3): 238-244.
- Bjorn, S.F., Lax, K., Tarvainen, T., Jager, O., Wigum, B.J. (2010): The chemistry of bottled mineral and spring waters from Norway, Sweden, Finland and Iceland. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 350-361.
- Bland, J.M., Altman D.G. (1986): Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *Lancet*, 1: 307-310.
- Bowman, B.A., Russell, R.M. (2006): *Nutrition 1*, 9th edn. ILSI, International Life Sciences Institute, Washington, DC.
- Brenčič, M., Ferjan, T., Gosar, M. (2010): Geochemical survey of Slovenian bottled waters. *J. Geochem. Explor.*, 107: 400–409.

- Burckhardt, P. (2008): The effect of the alkali load of mineral water on bone metabolism: interventional studies American Society for Nutrition. J Nutr., 138:435S–437S.
- Carreras, M. Influencia de una alimentación sana en la hipertensión. Artículo en Información Científica grupo Vichy Catalán. (http://www.grupovichycatalan.es/docs/VC1_4.pdf, septiembre 2015)
- Chebotarev, I. (1955): Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. Geochimica et Cosmochimica Acta, 8: 22-48, 137-170, 198-212. (http://ponce.sdsu.edu/the_salinity_of_groundwaters.html, Septiembre 2015).
- Cicchella, D., Albanese, S., De Vivo, B., Dinelli, E., Giaccio, L., Lima, A., Valera, P., (2010). Trace elements and ions in Italian bottled mineral waters: Identification of anomalous values and human health related effects Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 336–349.
- Código Alimentario Argentino – Capítulo XII. (http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_XII.pdf, Septiembre 2015).
- Codony, R., Las aguas minerales naturales. Artículo en Información Científica grupo Vichy Catalán. http://www.grupovichycatalan.com/docs/VC1_16.pdf
- Collins, A.G. (1975): Geochemistry of Oilfield Waters, 496. Elviesier, Amsterdam.
- Couzy, D.V., Kastenmayer, P., Vigo, M., Clough, J., Munoz-Box, R. and Barclay, D.V. (1995): Calcium Bioavailability from calcium – and sulfate – rich mineral wáter, compared with milk, in Young adults women. Am.J. Clin. Nutr. 62: 1239-44.
- Custodio, E. (2001): Las aguas subterráneas en España, Comisaría de aguas del Pirineo Oriental. Pag.325.
- Custodio, E., Llamas, M.R. (1976; 1983): Hidrología subterránea. Ediciones Omega, Barcelona, 2: 1–2350.
- Dabeka, R.W., Conacher, H.B.S., Lawrence, J.F., Newsome, W.H., McKenzie, A., Wagner, H.P., Chadha, R.K.H., Pepper, K. (2002): Survey of bottled drinking waters sold in Canada for chlorate, bromide, bromate, lead, cadmium and other trace elements. Food Additives and Contaminants, 19: 721–732.

- De Muth, J. E. (1999): Basic Statistic and Pharmaceutical Statistical Applications (first ed.) Chapman and Hall/CRC, New York.
- De Muth, J.E. (2006): Basic Statistics and Pharmaceutical Statistical Applications. Chapman and Hall/CRC, New York.
- Del Moral, M.J., Tapia, J.M. (2006): Técnicas estadísticas aplicadas. Grupo Editorial Universitario, Granada.
- Demetriades, A. (2010): General ground water geochemistry of Hellas using bottled water samples. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 283–298.
- Dinelli, E., Lima, A., De Vivo, B., Albanese, S., Cicchella, D., Valera, P. (2010): Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: effects of geology. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 317–335.
- Dinelli, E., Lima, A., Albanese, S., Birke, M., Cicchella, D., Giaccio, L., Valera, P., De Vivo, B. (2012): Comparative study between bottled mineral and tap water in Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 112: 368–389. Contents lists available at SciVerse ScienceDirect
- Directiva 2009/54/ce del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio de 2009 sobre explotación y comercialización de aguas minerales naturales.
- Directiva 98/83/CE, del Consejo, de 3 de Noviembre de 1998, relativa a la Calidad de las Aguas destinadas al Consumo Humano.
- Donaire, M. y Almarza, J. (2000): Las aguas minerales en Andalucía. Dirección General de Industria, Energía y Minas, Junta de Andalucía, 271 p.
- Du, C.G., Ribstein, J., Mimran, A. (2002): Dietary Na and target organ damage in essential hypertension. *Am J Hypertens*, 15:222–229.
- Dunn, O.J., Clark, V.A. (2009): Basic Statistics. Fourth Edition. A Primer for the Biomedical Sciences. Willey.
- Ebert, W. (2004): Labordiagnostik in der naturheilkundlichen Praxis, Band 2: Mineralien, Spurenelemente, Vitamine, Hormone, 180. Sonntag Verlag, Stuttgart (in German).
- Edmunds, W.M., Smedley, P.L. (1996): Groundwater geochemistry and health. In: Appleton, J.D., Fuge, R., McCall, G., J.H. (Eds.), *Environmental Geochemistry and Health with Special Reference to Developing Countries*. Geological Society of London, Special Publication, 113: 91–105.

- Eggenkamp H.G.M., Marques, J.M. (2013): A comparison of mineral water classification techniques: Occurrence and distribution of different water types in Portugal (including Madeira and the Azores). *Journal of Geochemical Exploration*, 132: 125–139.
- Eisenbrand, G., Metzler, M. (2001): *Toxikologie für Naturwissenschaftler und Mediziner. Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren*, 342. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (in German).
- Espejo, C. (2001): Las aguas de consumo envasadas en España. Trasvases muy rentables y nada cuestionados. *Papeles de geografía*, 34:125-142.
- EU (European Union), (2005): EEA 2005/C 59/06, List of natural mineral waters recognised by member states. *Official Journal of the European Communities*, 7–32.
- EU Directive 1980/778/EEC, (1980): Council directive 1980/778/EEC of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, 229: 11 – 29.
- EU Directive 1998/83/EC, (1998): Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, 330: 32.
- EU Directive 2003/40/EC, (2003): Establishing the list, concentration limits and labeling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters. *Official Journal of the European Communities*, 126: 34-39.
- EU, (2003): EU Directive 2003/40/EC, Establishing the list, concentration limits and labeling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters. *Off. J. Eur. Communities*, 126: 34–39.
- European associations are federated into the European Federation of Bottled Waters (EFBW) (<http://www.efbw.eu/index.php>; March 2015).
- Fairweather-Tait, S.J. (1992): Bioavailability of trace elements. *Food Chem.* 43:213-217.
- Falcone-Dias, MF., Vaz-Moreira, I., Manaia, C.M., (2012). Bottled mineral water as a potential source of antibiotic resistant bacteria. *water research* 46 (2012) 3612-3622. Available online at www.sciencedirect.com

- Faure, G. (1991): Inorganic Chemistry — A comprehensive Textbook for Geology Students. Macmillan Publishing Company New.
- Fiedler, H.J., Rösler, H.J. (1993): 2nd. Spurenelemente in der Umwelt, 385. Gustav Fischer Verlag, Jena (in German).
- Fisher RA. (1936): The use of multiple measurements in taxonomic problems. *Ann Eugen*, 7:179.
- Fisher, R. A. (1936): "The Use of Multiple Measurements in Taxonomic Problems". *Annals of Eugenics*, 7 (2): 179–188.
- Flatten, T.P. (1984): Drinking water geochemistry as a basis for geomedical research in Norway. In: Hemphill, D.D. (Ed.), *Trace Substances in Environmental Health – XVIII*. Columbia, 149–153.
- Forina, M., Armanino, C., Leardi, R., & Drava, G. (1991): A class modelling technique based on potential functions. *Journal of Chemometrics*, 5: 435-453.
- Frengstad, B.S., Lax, K., Tarvainen, T., Jæger, Ø., Børge, J., Wigum, B.J. (2010): The chemistry of bottled mineral and spring waters from Norway, Sweden, Finland and Iceland. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 350–361.
- Fu, H.Y.; Chen, S.J.; Chen, R.F.; Ding, W.H.; Kuo-Huang, L.L.; Huang, R.N. (2006): Identification of Oxalic Acid and Tartaric Acid as Major Persistent Pain-inducing Toxins in the Stinging Hairs of the Nettle, *Urtica thunbergiana*. *Annals of Botany*, 98 (1): 57- 65.
- Fugedi, U., Kuti, L., Gyozo Jordan, G., Kerek, B. (2010): Investigation of the hydrogeochemistry of some bottled mineral waters in Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 305–316.
- García Pérez, A. (1992): Subjetivismo sin dogmatismo: Inferencia bayesiana robusta. *Estadística aplicada: Conceptos básicos*, 34 (129): 55-58.
- Garcia-Breijo, E., Atkinson, J., Gil-Sanchez, L., Masot, R., Ibañez, J., Garrigues, J., Glanc, M., Laguarda-Miro, N., Olguin, C. (2011): A comparison study of pattern recognition algorithms implemented on a microcontroller for use in an electronic tongue for monitoring drinking waters. *Sensors and Actuators A: Physical*, 172(2):570-582.
- Garrow, J.S., James, W.P.T. (1993): Human nutrition and dietetics. Curchill Livingstone. London (UK).

- Gili Cirera, G. Prevención y tratamiento de la osteoporosis, las aguas minerales naturales. Artículo en Información Científica grupo Vichy Catalán. http://www.grupovichycatalan.com/docs/FD2_9.pdf
- Glover, J.R. (1972): Tellurium. Encyclopedia of Occupational Health and Safety. International Labor Office, Geneva, 2: 2156–2157.
- González-Acuña, D., Candia, A., Suárez, J.M., Salas, L.M., Quilodra, O.A. (2005): Comparación de la eficacia del ácido fórmico y del fluvalinato, como métodos de control de Varroa destructor (Acari: Varroidae) en colmenas de Apis mellifera (Hymenoptera: Apidae), en Ñuble, centro sur de Chile. Revista de la Sociedad Entomológica Argentina, 64 (3): 1851-7471.
- Goodhart, R.S., Shils, M.E. (1987): La nutrición en la salud y en la enfermedad. Salvat editores S.A., Barcelona (España).
- Graedel, T.E., Eisner, T. (1988): «Atmospheric formic acid from formicine ants». Tellus, 40B: 335–339.
- Gramova, V., Nelubin, V., Yuriev, V. (1994): Clasificación de las aguas minerales adoptada en Rusia y su estandarización. 32nd World Congress of the I. S. M. H. Bad Wörishofen, 99-102.
- Greer, R., Woodward, R. (1987): Vitamins and minerals and other nutrients (Vitaminer och mineraler och andra näringsämnen, Translation to Swedish: Barbro Ahlström, in Swedish). Bokförlaget Forum.
- Gregory, W., Corder, D., Foreman, I. (2009): Nonparametric statistics for non-statisticians: a step-by step approach. Published by John Wiley & Sons, Inc.. Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada. ISBN: 978-0-470-45461-9.
- Grošelj, N., van der Veer, G., Tušar, M., Vračko, Marjana Novič, M., (2008): Verification of the geological origin of bottled mineral water using artificial neural networks. Food Chemistry, 118: 941–947.
- Güler, C. (2007). Characterization of Turkish bottled waters using pattern recognition methods. Chemom. Intell. Lab. Syst., 86: 86–94.
- Guler, C., Alpaslan, M. (2009): Mineral content of 70 bottled water brands sold on the Turkish market: Assessment of their compliance with current regulations. Journal of Food composition and Analysis, 22: 728-737.
- Gutierrez-Reguera, F., Seijo-Delgado, I., Montoya-Mayor, R. & Ternero-Rodriguez, M. (2012): Caracterización fisicoquímica (parámetros generales y

- componentes mayoritarios) de las aguas minerales naturales envasadas de España. *Afinidad*, 519: 165-174.
- Hem, J.D. (1992): 3rd. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. United States Geological Survey Water Supply, Paper, 2254: 263.
 - Hilera, J.R., Martínez, V.J. (2000): "Redes neuronales artificiales". Alfaomega. Madrid (España), 390 p.
 - Ikem, A., Oduyungbo, S., Egiebor, N.O., Nyavor, K. (2001): Chemical quality of bottled waters from three cities in eastern Alabama. *The Science of the Total Environment*, 285: 165-175
 - Rosborg, I., Nihlgård, B., and Ferrante, M. (2015): Mineral Composition of Drinking Water and Daily Uptake. Rosborg (ed.), *Drinking Water Minerals and Mineral Balance*, 25:140. DOI 10.1007/978-3-319-09593-6_2
 - Iyengar, G.V., Kawamura, H., Parr, R.M., Miah, F.K., Wang, J.X., Dang, H.S., Djojsubroto, H., Cho, S.Y., Akher, P., Natera, E.S., Nguy, M.S., (2002): Dietary intake of essential minor and trace elements. *Asian Diets Food Nutr Bull*, 23:124–128.
 - Jaritz, M., Anke, M., Seeber, O., Holzinger, S. (1997): Der Strontium- und Bariumgehalt deutscher Mineral- und Heilwässer. In: Anke, M., et al. (Ed.), *Mengen und Spurenelemente. : Arbeitstagung*. Verlag Harald Schuster, Leipzig, 17:786–796.
 - Jolliffe, I.T. (2002): *Principal Components Analysis* (second ed.) Springer, New York.
 - Jung Hoan Kim and Jun Bong Choi, 2014. Comparison of Mineral Contents and Sensory Characteristics of Commercial Bottled Water in Korea. *The Korean Journal of Culinary Research*. Vol. 20, No. 4, pp. 49~58 (2014).
 - Kaiser, H. F. (1960): The application of electronic computers in factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20: 141-151.
 - Karamanis, D., Stamoulis, K., Ioannides, K.G. (2007): Natural radionuclides and heavy metals in bottled water in Greece. *Desalinisation*, 213: 90–97.
 - Käss, W., Käss, H. (2008): *Deutsches Bäderbuch*. E. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2nd ed. 1230 (in German).

- Keene, W.C., Galloway, J.N (1988): The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding». *Tellus*, 40B: 322–334.
- Keresztes, S., Tatár, E., Mihucz, V.G., Virág, I., Majdik, C., Záray, G., (2009): Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *Science of the Total Environment*, 407: 4731–4735.
- Kott, P. S. (2001): The delete-a-group jackknife. *Journal of Official Statistics*, 17: 521-526.
- Kozisek, F. (2005): Health risks from drinking demineralized water. In: *Nutrients in drinking water. Water, sanitation and health protection and the human environment*. World Health Organization, Geneva, 148–163.
- Krachler, M., Shotyk, W. (2009). Trace and ultratrace metals in bottled waters: survey of sources worldwide and composition with refillable metal bottles. *Science of the Total Environment*, 407: 1089–1096.
- Krämer, M., Schüle, M., Schütz, L. (1996): A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements. *Atmospheric Environment*, 30: 3291-3300.
- Krauskopf, K.B. (1956): Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica*, 10: 1–26.
- Krejci-Graf, K. (1963). Diagnostik der Salinitätsfazies der Ölwässer. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, 10: 367–448 (in German).
- Krejci-Graf, K. (1978): Data on the geochemistry of oil field waters. *Geologisches Jahrbuch*, D25: 3–174.
- Kung, S.Y. (1993): "Digital neural networks". PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Laine, L., Bentley, E., Chandrosama, P. (1988): Effect of oral iron therapy on the upper gastrointestinal tract. A prospective evaluation. *Dig Dis Sci.*, 33(2):172–177.
- Lau, O.W., Luk, S.F. (2002): A survey on the composition of mineral water and identification of naturalwater. *International Journal of Food Science & Technologie*, 37 (3): 309–317.
- Lavine, B.K. (2000): Clustering and Clasification of Analytical Data. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

- Ley 22/1973 de 21 de julio de Minas. Real Decreto 2857/1978 de 25 de agosto por el que se aprueba el Reglamento General para el régimen de la minería.
- Libro Blanco de las Aguas Subterráneas. Punto 1, 2.1, 2.2 y 2.3. Ministerio de Industria y Energía, Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente (1995). Realizado por: La Dirección General de Obras Hidráulicas, de la Secretaría de Estado de Política Territorial y Obras Públicas; La Dirección General de Calidad de las Aguas, de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda; y El Instituto Tecnológico y Geominero. (<http://hispagua.cedex.es/node/66985>, septiembre 2015)
- Lourenço, C., Ribeiro, L., Cruz, J. (2010): Classification of natural mineral and spring bottled waters of Portugal using Principal Component Analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 362–372.
- Llamas, M.R. (1992). Caracterización hidrogeológica de las aguas minerales naturales y mineromedicinales. *Jornadas de aguas minerales y minero medicinales en España*, Madrid, 2-7.
- Maraver, F., Vitoria, I., Ferreira-Pêgo, C., Armijo, F. and Salas-Salvadó, J., (2015). Magnesium in tap and bottled mineral water in Spain and its contribution to nutritional recommendations. *Nutr Hosp.* 2015;31(5):2297-2312. ISSN 0212-1611 • CODEN NUHOEQ S.V.R. 318.
- Maraver, F., Vitoria, I., Almerich-Silla, J.M. y Armijo, F., 2014. Fluoruro en aguas minerales naturales envasadas en España y prevención de la caries dental. *Aten Primaria*. 2015;47(1):15---24. www.elsevier.es/ap.
- Martin, A.E., Watling, R. J. & Lee, G. S. (2012): The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chemistry*, 133: 1081-1089.
- Martinez, A. M., Kak, A. C. (2001): PCA versus LDA (PDF). *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 23 (2): 228–233.
- Martínez, J. (2006): Cambios en la cubierta vegetal y recursos hídricos: un análisis de la interceptación en la cuenca del Duero. (<http://www.unizar.es/fnca/duero/docu/c11.pdf>. Septiembre 2015)
- Massart, D. L. (1998): *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part B*, Elsevier, Amsterdam.
- Matthess, G. (1994): *Die Beschaffenheit des Grundwassers.- Lehrbuch der Hydrologie, Band 2*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 3rd ed., 499 (in German).

- McLachlan, G. J. (2004): Discriminant Analysis and Statistical Pattern Recognition. Wiley Interscience.
- Mena, I., (1981): Manganese. In: Bronner f, Coburn JW (eds) Disorders of mental metabolism. Academic, New York, 233–270.
- Merkel, B., Sperling, B. (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil 2. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V., Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn, 397 (in German).
- Michel, G. (1997): Mineral- und Thermalwässer — Allgemeine Balneologie. Lehrbuch der Hydrologie, Band 7. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 398 (in German).
- Miller, J.N., Miller, J.C. (2002): Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Prentice Hall..
- Misund, A., Frengstad, B., Siewers, U., Reimann, C. (1999): Variation of 66 elements in European bottled mineral waters. The Science of the Total Environment, 243/244: 21–41.
- MTVO. (1984): Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasserverordnung, MinTafwV). Bundesgesetzblatt, Bonn, Teil I, 1036ff (in German).
- MTVO. (2006): Vierte Verordnung zur Änderung der Mineral- und Tafelwasserverordnung. Bundesgesetzblatt, Bonn, Teil I, 56: 2762–2763 (in German).
- Mudur, G. (2000): Half of Bangladesh population at risk of arsenic poisoning. Br Med J 320:822.
- Naddeo, V., Zarra, T., Belgiorno, V. (2008): A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. Journal of Food Composition and Analysis, 21: 505–514.
- Nihlgård, B. (2008): Water studies on Southern Leyte, The Philippines. Report to the Municipality of Malitbog, S.Leyte, 9 p.
- Nihlgård, B. (2009): Drinking water in SO Asia – absence of necessary healthy minerals. In: Proceeding cost action 637, Meteau “Metals and related substances in drinking water”, Lisbon, 279–285.

- Nkono, N.A., Asubiojo, O.I. (1997): Trace elements in bottled and soft drinks in Nigeria – a preliminary study. *The Science of the Total Environment*, 208: 161-163.
- NSFA (1997): Nutrient recommendations (Näringsrekommendationer, in Swedish). The National Swedish Food Administration, Uppsala, Sweden.
- Oberbeil, K. (2000): Vitamins and minerals for a better life. (Vitaminer och mineraler för ett bättre liv, in Swedish). Reader's Digest, New York, USA, (Det Bästa).
- Oehlmann, J., Markert, B. (1997): Humantoxikologie. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 261 (in German).
- Ohgami, H., Terao, T., Shiotsuki, I., Ishii, N. (2009): Lithium levels in drinking water and risk of suicide. *The British Journal of Psychiatry*, 194: 464–465.
- Olmos-Castellvell, M., Vichy Catalán y el colesterol. Artículo en Información Científica grupo Vichy Catalán. (http://www.grupovichycatalan.es/docs/VC1_45.pdf, septiembre 2015)
- Oyebo, S., Ako Ako, A., Nkeng, G., Suh, E. (2012): Hydrogeochemical characteristics of some Cameroon bottled waters, investigated by multivariate statistical analyses. *Journal of Geochemical Exploration*, 112: 118–130.
- Palacios-Morillo, A., Alcazar, A., Pablos, F. & Jurado, J.M. (2013): Differentiation of tea varieties using UV-Vis spectra and pattern recognition techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103: 79-83.
- Parr, R.M. (1996): Dietary requirements of trace elements. A brief overview of population and individual requirements as specific in some recent international and national recommendations. Therapeutic uses of trace elements. In: *Proceedings of the international congress on trace elements in medicine and biology*, 5th Meribel Fr. Feb, IAEA, Vienna, Austria, 4–7.
- Peh, Z., Šorša, A., Halamić, J. (2010): Composition and variation of major and trace elements in Croatian bottled waters. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 227-237.
- Perriere, G., & Thioulouse, J. (2003): Use of Correspondence Discriminant Analysis to predict the subcellular location of bacterial proteins. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 70: 99–105.

- Pettersson, R., Rasmussen, F. (1999): Daily intake of copper from drinking water among young children in Sweden. *Environ Health Perspect*, 107: 441–446.
- Piggott, J. R. (1986): *Statistical Procedures in Food Research*. Elsevier Applied Science, Londres.
- Piper, A.M. (1932): Ground water in North-Central Tennessee. U.S. Geological Survey, Water Supply Paper 640: 238.
- Piper, A.M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Transactions - American Geophysical Union*, 25: 914–928.
- Pita Fernández S. (1996): Correlación frente a causalidad. *JANO* 1774: 59-60.
- Plan Hidrológico del Guadalquivir, 1994; Confederación Hidrológica del Guadalquivir, Ministerio de Medio Ambiente. (http://www.chguadalquivir.es/export/sites/default/portalchg/marcoLegal/planHidrolologicoCuenca/ficheros/guadal_anexo13.pdf, septiembre 2015).
- Platikanov, S., Garcia, V., Fonseca, I., Rullan, E., Ricard Devesa, R., Tauler, R., 2012. Influence of minerals on the taste of bottled and tap water: A chemometric approach. *water research* 47 (2013) 693-704. Available online at www.sciencedirect.com.
- Puig Divi, V. Resumen de un estudio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Artículo en Información Científica grupo Vichy Catalán. http://www.grupovichycatalan.com/informacioncientifica_01ES.php
- Rasoul-Hadiani, M., Dezfooli-manesh, S., Shoeibi, S., Ziarati, P. & Khaneghah, A.M. (2011). Trace elements and heavy metals in mineral and bottled drinking waters on the Iranian market. *Food Additives & Contaminants: Part B: Surveillance*, 8: 18-24.
- Real Decreto 1334/1999, de 31 de julio, por el que se aprueba la Norma general de etiquetado, presentación y publicidad de los productos alimenticios.
- Real Decreto 1074/2002, de 18 de Octubre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercio de las aguas de bebida envasadas, y su modificación en el Real Decreto 1744/2003.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

- Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, “por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano”.
- Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano.
- Real Decreto 1945/1983, de 22 de junio, por el que se regulan las infracciones y sanciones en materia de defensa del consumidor y de la producción agroalimentaria.
- Real Decreto legislativo 1/2001, de 20 de julio (medio ambiente), por el que se aprueba el texto refundido de la ley de aguas («BOE» núm. 176, de 24 de julio de 2001; corrección de errores en «BOE» núm. 287, de 30 de noviembre).
- Reimann, C., Banks, D. (2004): Setting action levels for drinkingwater: are we protecting our health or our economy (or our backs!). *Science of the Total Environment*, 332: 13–21.
- Reimann, C., Birke, M., Filzmoser, P. (2010). Bottled drinking water: water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification. *Applied Geochemistry*, 25 (7): 1030–1046.
- Reimann, C., Bjorvatn, K., Freystad, B., Melaku, Z., Tekle-Haimanot, R., Siewers, U. (2003): Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I — data and health aspects. *Science of the Total Environment*, 311: 65–80.
- Ristić, M., Popović, I., Pocajt, V., Antanasijević, D. & Perić-Grujić, A. (2010). Concentrations of selected trace elements in mineral and spring bottled waters on the Serbian market. *Food Additives & Contaminants: Part B: Surveillance*, 4 (1): 6-14.
- Romero, J. (2000): Aguas minerales, mineromedicinales y peloides. Uso con fines turísticos. *Memorias del I Congreso Latinoamericano de Turismo y Salud*, México.
- Rosborg, I. (2005): Mineral element contents in drinking water- aspects on quality and potential links to human health. Doctoral thesis, Lund University.
- Rosborg, I., Nihlgård, B. and Ferrante, M. (2015): Mineral Composition of Drinking Water and Daily Uptake. Chapter 2. Springer International Publishing Switzerland, 25-31.

- Rosborg, I., Nihlgard, B., Gerhardsson, L. (2003): Hair element concentrations in females in one acid and one alkaline area in south Sweden. *Ambio*, 32(7): 440–446.
- Rosborg, I., Nihlgard, B., Gerhardsson, L., Gernersson, M.-L., Ohlin, R., Olsson, T. (2005): Concentration of inorganics elements in bottled waters on the Swedish market. *Environmental Geochemistry and Health*, 27: 217–227.
- Rossmann, M.D. (2000): Beryllium. In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (Eds.), *Elements and their compounds in the environment*, 2. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 575–598.
- Roura, M. El agua y la importancia de los diferentes iones minerales. Artículo en Información Científica grupo Vichy Catalán. http://www.grupovichycatalan.com/docs/VC1_34.pdf
- Rylander, R. (2008): Drinking water constituents and disease. *J Nutr.*, 138:423–425.
- Salas, J., Bonada, A., Tralfero, R., Engracia-Saló, F. (2000): Nutrición y dietética clínica. Barcelona. Masson 2000.
- Saleh, M.A., Ewane, E., Jones, J., Wilson, B.L. (2001): Chemical evaluation of commercial bottled drinking water from Egypt. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14: 127-152.
- Saleh, A., Doush, A. (1998): Survey of the trace elements in household and bottled drinking water samples collected in Riyadh, Saudi Arabia. *The Science of the Total Environment*, 216: 181-192.
- Salonen, J.T., Nyyssönen, K., Korpela, H., Tuomilehto, J., Seppänen, R., Salonen, R. (1992): High stored iron levels are associated with excess risk of myocardial infarction in eastern Finnish men. *Circulation*, 86: 803–811.
- Sánchez, F.J. (2004): El ciclo hidrológico; Conceptos fundamentales de hidrogeología; Hidroquímica; Evolución Geoquímica de las aguas. En <http://web.usal.es/javisan/hidro>. (Octubre 2010).
- Sarle, W. S. (1994) in *Proceedings of the Nineteenth SAS Users Group International Conference*, SAS Institute, Cary, NC, USA, 1538.
- Schäfer, U. (2004): Lithium, In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (Eds.), 2nd ed. *Elements and their compounds in the environment*, 2. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 479–498.

- Schroeder, H.A. (1966): Municipal drinking water and cardiovascular death rates. *JAMA*, 195(2):181–185.
- Schroeder, M.D. (1982): *The trace elements and man*. Devin-Adair Co. Old Greenwich (USA).
- Senften, H. (1971): *Borsäure in Trink- und Mineralwässern*. Inauguraldissertation, Bern, 184 (in German).
- Siegel, S., Castellan, N. J. (1988): *Nonparametric statistics for the behavioral sciences* (2nd ed.) McGraw-Hill, New York.
- Singer, L., Ophaug, R., Harland, B.F. (1985): Dietary fluoride intakes of 15-19 year old male adults residing in the United States. *J Dent Res*, 64:1302–1305.
- Sipos, L., Kovács, Z., Sági-Kiss, V., Csiki, T., Kókai, Z., Fekete, A. & Éberger, K. (2012): Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis. *Food Chemistry*, 135: 2947-2953.
- Skoryna, S.C. (1981): Effects of oral supplementation with stable strontium. *Canadian Medical Association Journal*, 125: 703–712.
- Smedley, P.L. (2010): A survey of the inorganic chemistry of bottled mineral waters from the British Isles. *Applied Geochemistry*, 25: 1872–1888.
- Sociedad española de nutrición comunitaria (SENC) (2001): *Guías alimentarias para la población española. Recomendaciones para una dieta saludable*. Madrid IM&C.
- Soupioni, M.J., Symeopoulos, B.D., Papaefthymiou, H.V. (2006): Determination of trace elements in bottled water in Greece by instrumental and radiochemical neutron activation analyses. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268: 441–444.
- Souza, A. L., Lemos, S.G., Naozuka, J., Miranda-Correia, P.R. & Oliveira, P.V. (2011): Exploring the emission intensities of ICP OES aided by chemometrics in the geographical discrimination of mineral waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 852-860.
- StatSoft, Inc., (2006): *STATISTICA (Data Analysis Software System)*, Version 6 (www.statsoft.com) (Sept. 2010).
- Stuyfzand, P. J. (1993): *Hydrogeochemistry and hydrogeology of the coastal dune area of the western Netherlands*. KIWA N.V. Research and Consultancy Division, Nieuwegein, The Netherlands.

- Stuyfzand, P.J. (1986): A new hydrochemical classification of water types with examples of application to The Netherlands. *H₂O*, 23, 562–568 (in Dutch).
- Ternero, M., Jiménez, J.C., Barragán, F.J., Callejón, M., Guiráum, A., de Pablos, F., González, A.G., Bello, M.A., Enguix, A., Santos, C. (1994). *Técnicas de Control Analítico de la Calidad de las Aguas*. ISBN: 84-604-9201-X.
- Tetko, I.V., Livingstone, D.J. & Luik, A.I. (1995): Neural network studies. 1. Comparison of overfitting and overtraining. *Journal of chemical information and computer sciences*, 35: 826–833.
- Tsakovski, S., Simeonov, V. (2009): Chemometrics as a tool for treatment processing of multiparametric analytical data sets, In: Namiesnik, J., Szefer, P. (Eds.), *Analytical measurements in aquatic environments*, CRC Press, Boca Raton, FL, U.S.A., 369-388.
- Tukey, J. W. (1972): Some graphic and semigraphic displays. In *Statistical Papers in Honor of George W. Snedecor*; ed. T. A. Bancroft, Arnes, IA: Iowa State University Press, 293-316.
- TVO, (2001). *Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung*. *Bundesgesetzblatt, Bonn, Teil I*, 201 (24): 959–980 (in German).
- UNE-EN ISO 10304-1:2009. *Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía de iones en fase líquida. Parte 1: Determinación de bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato*.
- Uriarte, X. *Indicaciones de Vichy catalán en los efectos adversos de la quimioterapia*. Artículo en *Información Científica grupo Vichy Catalán*. (http://www.grupovichycatalan.es/informacioncientifica_01_32ES.php, septiembre 2015)
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), (2003): *National Primary Drinking Water Standards*. U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington D. C., EPA 816-F-03-016. - Online: (<http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf> November 2006).
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), (2009): *National primary drinking water regulation*. EPA 816-F-09-004, May 2009. (<http://www.epa.gov/safewater>, septiembre 2015)
- USEPA, US Environmental Protection Agency (1994): *Method 200.8. Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively Coupled*

- Plasma- Mass Spectrometry. Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development.
- USEPA, US Environmental Protection Agency (1994): Method 6020. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
 - Valle, S., Li, W. & Qin, S.J. (1999): Selection of the number of principal components: the variance of reconstruction error criterion with comparison to other methods. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 38: 4389-4401.
 - versari, A., parpinello, G.P., and galassi, S., (2001). chemometric survey of italian bottled mineral waters by means of their labelled physico-chemical and chemical composition. *Journal of Food Composition and Analysis* (2002) 15, 251–264. doi:10.1006/jfca.2002.1058.
 - Vitoria, I., Maraver, F., Cíntia Ferreira-Pêgo, C., Armijo, F., Moreno Aznar, L. and Salas-Salvadó, J. , (2014). The calcium concentration of public drinking waters and bottled mineral waters in Spain and its contribution to satisfying nutritional needs. *Nutr Hosp.* 2014;30(1):188-199. ISSN 0212-1611 • CODEN NUHOEQ. S.V.R. 318.
 - Wedepohl, K.H. (1978): *Handbook of Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, NewYork.
 - Wetcher-Hendricks, D. (2011): *Analyzing Quantitative Data: An Introduction for Social Researchers*. John J. Wiley & Sons, Inc. 288 p.
 - Wenlock, R.W. (1992): Trace element requeriments and DRVs. *Food Chem.*, 43: 225-231.
 - WHO (1996): *Trace elements in human nutrition and health*. WHO, Geneva. (http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/37931/1/9241561734_eng.pdf, septiembre 2015)
 - WHO (2005): *Nutrients in drinking water. Water, sanitation and health protection and the human environment*. World Health Organization, Geneva. (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/nutrientsindw.pdf, septiembre 2015)
 - WHO, (1996): *Guidelines for Drinking-Water Quality. — Health Criteria and other Supporting Information*. World Health Organization, Geneva, 973 p. (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol2p1.pdf, septiembre 2015)

- WHO, (2006): Guidelines for Drinking-Water Quality. First Addendum to Third Edition, Vol. 1, Recommendations. World Health Organisation, Geneva, 460 p. (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf, septiembre 2015)
- Widdowson, E.M., (1992): Absorption, excretion and storage of trace elements: studies over 50 years. Food Chem., 43:203-207.
- Wilhelmsson, P. (1997): Healthier life, with the right food + vitamins and minerals (Friskare liv- med rätt kost + vitaminer och mineral, in Swedish). ICA Bokförlag, Stockholm, Sweden, 7009 p.
- Wynn, B., Krieg, M.A., Aeschlimann, J.M., Burckhardt, P. (2009): Alkaline mineral water lowers bone resorption even in Ca sufficiency: alkaline mineral water and bone metabolism. Bone, 44:120–124.
- Yang, G., Ge, .K.Y, Chen, J.S., Chen, X.S. (1988): Selenium-related endemic diseases and the daily selenium requirement of humans. World Rev Nutr Diet, 55:98–152.
- Yudakin, F., Malov, A. (2008): Natural strontium in drinking water of the Arkhangelsk region. Abstracts, International Geological Congress, Oslo <http://www.cprm.gov.br.331GC/1135619.html>. (Sept.2012).
- Zafra, I. Aspectos Legales de las aguas de bebida envasadas. Panorama actual de las Aguas Minerales y Minero-medicinales en España, 169-182. (http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitacion-bal/moreno_iz.pdf, septiembre 2015)

